FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

130. BAND

FÜNFTES (SCHLUSS-) HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
Frankreich	— Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris V^e^
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 130 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Denk, Georg, und **Friedel Denk,** Über die Bestimmung von Cadmium als Sulfid. Mit 2 Textabbildungen 383

Mehrotra, R. C., Die fällungsmaßanalytische Bestimmung von Quecksilber(I)-Ionen unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren 390

Schäfer, Harald, und **E. Wilde,** Die Bestimmung von Sulfonsäure-Amiden durch thermometrische Titration mit Hypochlorit. Mit 3 Textabbildungen. 396

Köszegi, Dénes, Die quantitative Fällung des dreiwertigen Eisens in schnell filtrierbarer und auswaschbarer Form 401

Köszegi, Dénes, und **Éva Salgó,** Das Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid als Alkaloid- und Aminreagens und seine praktischen Anwendungen 403

Kurze Mitteilung.

von Mikusch, J. D., Die Pandienzahl zur Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren 412

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Bestimmung von Cadmium als Sulfid.

Von

GEORG DENK und FRIEDEL DENK.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. Dezember 1949.)

Die Bestimmung des Cadmiums erfolgt häufig durch Fällung als Sulfid und Überführen des Sulfids in Sulfat. Das Sulfid selbst kann nicht als Wägeform verwendet werden, da es, je nach den Fällungsbedingungen, immer noch eine mehr oder weniger große Menge des Cadmiumsalzes enthält, aus dessen Lösung es gefällt wurde. Auch bei anderen Bestimmungsmethoden des Cadmiums, z. B. als Oxalat, Ammoniumphosphat, Dipyridinrhodanid usw. muß häufig erst eine Schwefelwasserstoffällung durchgeführt werden, da diese Bestimmungen durch eine Anzahl anderer Metalle gestört werden. Man hat also häufig 2 Operationen durchzuführen, nämlich die Fällung mit Schwefelwasserstoff und die Überführung des Sulfids in eine definierte Wägeform. Es ist daher verständlich, daß schon frühzeitig versucht wurde, das CdS selbst als Wägeform verwendbar zu machen. So schlägt bereits 1874 O. FOLLENIUS[1] vor, das aus Cadmiumsulfatlösung gefällte Sulfid im H_2S-Strom zu glühen, wodurch das mitgefällte $CdSO_4$ in CdS übergeführt wird. L. W. WINKLER[2] und ebenso A. C. EGERTON und F. V. RALEIGH[3] finden, daß unter genau eingehaltenen Bedingungen Niederschläge gleicher Zusammensetzung ausfallen; es soll also möglich sein, mit einem empirischen Faktor zu arbeiten. Beide Methoden haben sich in der Praxis nicht eingeführt.

Wir haben nun zunächst die Reaktion von Cadmiumsalzen mit Schwefelwasserstoff untersucht. Cadmiumsalzlösungen verschiedener Konzentration wurden mit H_2S gefällt, die Niederschläge nach der Filtration immer mit der gleichen Menge kalten Wassers einmal gewaschen und dann wurde bestimmt, wieviel von dem löslichen Cadmiumsalz im Cadmiumsulfid enthalten ist. Die Ergebnisse, die in Abb. 1 wiedergegeben sind, zeigen, daß sich die meisten Cadmiumsalze ähnlich verhalten. Bei Fällung aus m-Lösung enthält der Niederschlag rund 10 bis 15% des betreffenden Salzes. Diese Menge nimmt mit sinkender Konzentration kontinuierlich ab, aber auch aus 0,01 m Lösungen, also

[1] Diese Z. **13**, 422 (1874).
[2] Z. angew. Chem. **34**, 383 (1921).
[3] J. chem. Soc. **123**, 3019 (1923).

Konzentrationen, wie sie bei analytischen Fällungen vorliegen, werden Niederschläge erhalten, die noch mehr als 1% des löslichen Cadmiumsalzes enthalten können. Völlig anders dagegen verhält sich das Cadmiumperchlorat; aus dessen Lösung wird auch bei relativ hohen Konzentrationen fast reines CdS gefällt. Es müßte also möglich sein, den aus dieser Lösung gefällten CdS-Niederschlag direkt zur Wägung zu bringen. Da das Perchlorat-Ion, welches zu den schlechtesten Komplexbildnern gehört, sich so verschieden von den anderen Anionen verhält, ist es wahrscheinlich, daß es sich bei diesem „Mitfällen" nicht lediglich um Adsorption handelt, sondern daß dabei auch Komplexbildung mitspielt. Definierte Verbindungen solcher Art sind ja beim Quecksilber bekannt, z. B. das weiße $HgCl_2 \cdot 2HgS$. Das Perchlorat gibt also die ausschließlichste Ionenreaktion $Cd^{++} + S^{--} = CdS$, die durch Komplexbildung kaum gestört wird.

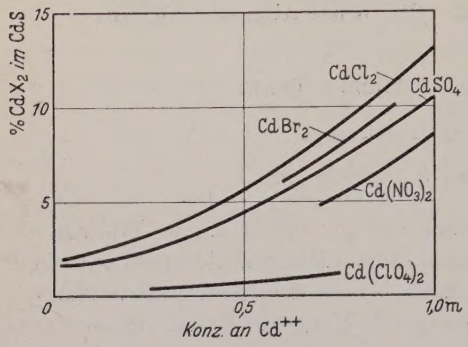


Abb. 1. Fällung von CdS aus versch. konz. Cd-Salzlösungen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde noch untersucht, wie sich der Niederschlag in Berührung mit noch vorhandenem löslichem Cadmiumsalz verhält. Cadmiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration (0,2 m und 0,5 m) wurden mit H_2S etwa zur Hälfte gefällt und dann der Niederschlag mit der Restlösung vor der Filtration verschieden lange gekocht (0, 15, 30 und 60 min). Abb. 2 zeigt deutlich, daß der Sulfatgehalt mit der Kochdauer zunimmt; der primär gefällte Niederschlag kann also noch $CdSO_4$ aufnehmen, man wird daher um so sulfatärmere Niederschläge bekommen, je schneller die Fällung vorgenommen wird.

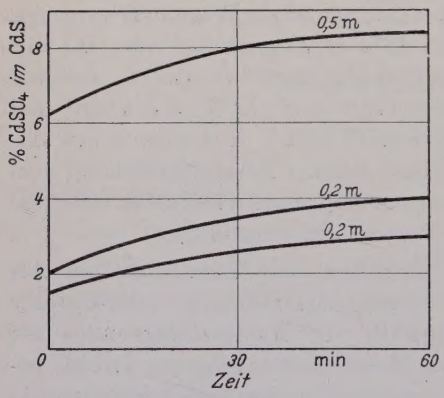


Abb. 2. Aufnahme von $CdSO_4$ durch CdS beim Kochen mit 0,5 bzw. 0,2 m $CdSO_4$-Lösung.

Um nun ein Cadmiumsulfid zu erhalten, welches als Wägeform direkt verwendbar ist, wurde versucht aus Cadmiumperchloratlösung mit H_2S

zu fällen. Cadmiumperchloratlösung wurde mit verschiedenen Mengen $HClO_4$ versetzt, zum Sieden erhitzt und dann ohne weitere Wärmezufuhr Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde durch Glasfiltertiegel G4 oder durch Porzellanfiltertiegel A2 filtriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und 1 Std bei 120°—130° getrocknet. Der aus neutraler oder sehr schwach saurer Lösung gefällte Niederschlag (Tab. 1, Vers. 1—3) ist schleimig, schwer filtrierbar, und daher schwer auszuwaschen, die Werte liegen zu hoch. Ist die Konzentration an freier $HClO_4$ etwa 0,1 n, so erhält man gute Werte (Vers. 4—12), jedoch werden sie von der 0,3 normalen Säure an zu niedrig. Überchlorsäure hat ein so großes Lösungsvermögen für CdS, daß bei einer Säurekonzentration von 0,3 n die Fällung durch Schwefelwasserstoff schon nicht mehr ganz vollständig ist (Vers. 13—16). Immerhin ist es möglich, zwischen 0,1 n und 0,3 n Perchlorsäure genügend reines CdS zu fällen.

Da im Gange der Analyse häufig bereits eine Sulfatlösung vorliegt, haben wir versucht, auch aus dieser Lösung ein analysenreines CdS zu fällen. Nach den eingangs erwähnten Versuchen kann man den Sulfatgehalt des Niederschlages dadurch klein halten, daß man die Fällung 1. aus sehr verdünnter Lösung und 2. möglichst schnell durchführt.

Tabelle 1. *Fällung bei verschiedener Konzentration an $HClO_4$.*

Nr.	ml $HClO_4$-Lösung (30%ig)	Konz. an $HClO_4$	g Cd gefunden	g Cd gegeben
1	0	0	0,0927	0,0920
2	0,5	0,02 n	0,0695	0,0690
3	1	0,04 n	0,0700	0,0690
4	2	0,08 n	0,0692	0,0690
5	3	0,12 n	0,0689	0,0690
6	3	0,12 n	0,0690	0,0690
7	3	0,12 n	0,0922	0,0920
8	3	0,12 n	0,1151	0,1150
9	3	0,12 n	0,1150	0,1150
10	3	0,12 n	0,1384	0,1380
11	4	0,16 n	0,0921	0,0920
12	6	0,24 n	0,0917	0,0920
13	8	0,32 n	0,0913	0,0920
14	10	0,40 n	0,0915	0,0920
15	12	0,50 n	0,0916	0,0920
16	16	0,70 n	0,0911	0,0920

Leitet man in eine neutrale 0,005 m Cadmiumsulfatlösung H_2S, so erhält man einen Niederschlag, der immer noch mehr als 1% $CdSO_4$ enthält. Verdünntere Lösungen kommen für die analytische Praxis kaum mehr in Frage. Man kann jedoch durch Komplexbildung die Cd-Ionen-

konzentration noch weiter herabsetzen. W. MINOR[1] hat schon aus ammoniakalischer Lösung gefällt und gibt an, richtige Werte bekommen zu haben. Unsere aus ammoniak- oder kaliumcyanidhaltigen Lösungen durchgeführten Fällungen ergaben indes Niederschläge, die so langsam filtrierten — oft mehrere Stunden —, daß sie praktisch unbrauchbar waren.

Um die oben erwähnte möglichst rasche Fällung zu erzielen, wurde mit Schwefelwasserstoffwasser und wegen der höheren Löslichkeit von H_2S in Aceton mit schwefelwasserstoffgesättigtem Aceton in einem Guß gefällt. Auch diese Arbeitsweise führte nicht zum Ziel, die Niederschläge waren gelb (siehe unten) und schleimig, sie filtrierten schlecht und lieferten zu hohe Werte.

Es ist nun schon lange bekannt, daß die physikalische Beschaffenheit des Cadmiumsulfids stark abhängig ist von der Konzentration an freier Säure, die während der Fällung herrscht. So erhält man z. B. aus neutralen oder nur schwach schwefelsauren Cadmiumsulfatlösungen mit H_2S gelbe, schleimige, schlecht filtrierende Niederschläge, die beim Waschen mit H_2O häufig durchs Filter laufen. Aus stärker sauren Lösungen (3—4 n) dagegen ist der Niederschlag rot, macht einen durchaus krystallinen Eindruck, filtriert sehr gut und läßt sich mit kaltem und heißem Wasser waschen, ohne sich dabei zu verändern. Wie wir fanden, ändert sich mit steigender Säurekonzentration in der Fällungslösung nicht nur die physikalische Beschaffenheit, sondern auch die chemische Zusammensetzung des Niederschlags; der Cadmiumsulfatgehalt des Niederschlags wird immer kleiner, die ausgewogenen Werte nähern sich damit immer mehr dem theoretischen. In Tab. 2 sind einige Versuche zusammengestellt, bei denen die Cadmiumsulfatlösung mit verschiedenen Mengen H_2SO_4 versetzt und dann heiß mit H_2S gefällt wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren gründlich mit heißem Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet.

Tabelle 2. *Fällung bei verschiedener Konzentration an H_2SO_4. Gegeben: 0,0849 g Cd.*

Nr.	ml konz. H_2SO_4 in 100 ml Lsg.	Niederschlag	g Cd gefunden
17	0	gelb, filtr. sehr schlecht	0,0889; 0,0889
18	1	dunkelgelb	0,0863; 0,0862; 0,0861
19	5	orange, filtr. besser	0,0857; 0,0857; 0,0857
20	8	hellrot	0,0853
21	10	rot, filtriert sehr gut	0,0850; 0,0850; 0,0849; 0,0848
22	15	rot, filtriert sehr gut	0,0849; 0,0848

Nach diesen Versuchen müßte es möglich sein, aus Lösungen, die in 100 ml 10—15 ml konzentrierte Schwefelsäure enthalten, ein CdS zu

[1] Chem. Ztg. **14**, 439 (1890).

fällen, welches direkt als Wägeform verwendet werden kann. Wie jedoch die nächste Versuchsreihe (Tab. 3, Vers. 23—33) zeigt, ist die Zusammensetzung des Niederschlags nicht nur von der Säurekonzentration, sondern auch von der Konzentration an $CdSO_4$ abhängig. Richtige Werte erhält man nur, wenn in 100 ml nicht wesentlich mehr als 100 mg Cd enthalten sind (Vers. 23—28 und 34—40). Aus den anderen Lösungen, die in 100 ml mehr als 100 mg Cd enthalten, findet man Werte, die um mindestens 1% zu hoch sind (29—33). Da die Zusammensetzung des Niederschlags also abhängig ist von den Konzentrationen an H_2SO_4 *und* $CdSO_4$, ergibt sich, daß es in der Praxis unmöglich ist, exakte Werte zu bekommen, wenn man mit einem empirischen Faktor arbeitet[1], worauf schon H. B. Weiser und E. J. Durham[2] hingewiesen haben. Die Versuche 34—40 zeigen, daß man auch bei relativ großen Auswaagen gut brauchbare Werte bekommt, wenn die Lösungen genügend verdünnt sind.

Bei Verwendung technischer Schwefelsäure wurde gelegentlich beim Einleiten von H_2S geringe Schwefelausscheidung beobachtet. Auch in der älteren Literatur wird darauf öfters hingewiesen. Wir haben gefunden, daß die nicht analysenreine Schwefelsäure manchmal etwas SO_2 enthält,

Tabelle 3. *Fällung verschieden konzentrierter Cadmiumsulfatlösungen.*

Nr.	ml Lösg.	darin ml H_2SO_4	g Cd in 100 ml	g Cd gefunden	g Cd gegeben	Fehler in %
23	105	10	0,0635	0,0674	0,0674	0
24	100	10	0,0674	0,0675	0,0674	+ 0,15
25	100	10	0,0674	0,0673	0,0674	— 0,15
26	100	10	0,0836	0,0835	0,0836	— 0,12
27	100	10	0,0899	0,0899	0,0899	0
28	100	10	0,1114	0,1120	0,1114	+ 0,52
29	100	10	0,1393	0,1409	0,1393	+ 1,15
30	90	9	0,1540	0,1414	0,1393	+ 1,48
31	100	10	0,2247	0,2273	0,2247	+ 1,16
32	100	10	0,2787	0,2814	0,2787	+ 0,97
33	100	10	0,3371	0,3423	0,3371	+ 1,54
34	167	17	0,0836	0,1390	0,1393	— 0,21
35	200	20	0,0836	0,1670	0,1672	— 0,12
36	200	20	0,0836	0,1671	0,1672	— 0,06
37	200	20	0,0836	0,1668	0,1672	— 0,24
38	250	25	0,0899	0,2256	0,2247	+ 0,40
39	333	33	0,0674	0,2238	0,2247	— 0,40
40	333	33	0,0836	0,2790	0,2787	+ 0,11

welches durch Reaktion mit H_2S diese Schwefelausscheidung verursacht. Durch Hindurchleiten von Luft oder durch Destillation läßt sich SO_2 leicht entfernen.

[1] Vgl. Fußnoten [2] und [3] Seite 383.

[2] J. phys. Chem. **32**, 1061 (1928).

Tab. 4 zeigt, daß man bei genügender Verdünnung auch bei Anwesenheit anderer Metalle richtige Cadmiumwerte erhält. Oxydierende Kationen (Fe^{3+} usw.) müssen vor dem Einleiten von H_2S natürlich reduziert werden, z. B. mit Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat (Cl-haltige Reduktionsmittel sollen nicht verwendet werden, da HCl die Fällung ungünstig beeinflußt). Auch wenn ein Fe(II)-salz vorliegt, tritt geringe Trübung ein, da immer etwas zu Fe^{3+} oxydiert ist. Man kann diese kleine Menge Schwefel durch nachträgliches Waschen des Niederschlags auf dem Tiegel mit Alkohol und anschließend Schwefelkohlenstoff herauslösen.

Tabelle 4. *Fällung von CdS bei Gegenwart verschiedener Kationen.*

Nr.	ml Lösg.	darin ml H_2SO_4	g Cd in 100 ml	Fremd-Ion	g Cd gefunden	g Cd gegeben
41	150	15	0,0928	0,1 g Na^+	0,1394	0,1393
42	200	20	0,0836	0,1 g Mg^{++}	0,1668	0,1672
43	150	15	0,0928	0,1 g Ni^{++}	0,1389	0,1393
44	133	13	0,0836	0,2 g Co^{++}	0,1116	0,1114
45	150	15	0,0928	0,1 g Mn^{++}	0,1396	0,1393
46	200	20	0,0836	0,05 g Fe^{++}	0,1668	0,1672
47	150	15	0,0928	0,2 g Fe^{++}	0,1390	0,1393
48	150	15	0,0928	0,1 g Al^{3+}	0,1395	0,1393

In der Praxis wird Cadmium sehr häufig von Zink zu trennen sein. Diese Trennung hat schon immer gewisse Schwierigkeiten gemacht, da selbst in ziemlich stark sauren Lösungen mit CdS immer etwas ZnS ausfällt. Man mußte daher bei Gegenwart von Zink meist den Niederschlag durch Umfällen reinigen. In neuerer Zeit gibt C. ZÖLLNER[1] eine Methode an, nach der man in stark schwefelsaurer Lösung (15 ml konz. H_2SO_4 auf 100 ml Lösung) Cd und Zn durch eine einzige H_2S-Fällung voneinander trennen kann. Das CdS muß zur gravimetrischen Bestimmung dann noch in eine Wägeform, z. B. $CdSO_4$, übergeführt werden. Als zinkreichste Mischung führt ZÖLLNER dabei eine Lösung mit 0,05 g Cd und 0,2 g Zn an. Wir haben untersucht, ob man nach der Arbeitsweise von ZÖLLNER unter Berücksichtigung unserer Beobachtungen das dabei ausfallende Cadmiumsulfid direkt in wägbarer Form bekommen kann. Wie Tab. 5 zeigt, ist das gerade noch möglich bis zu einem Gehalt von 0,2 g Zn in der Analysenlösung (Vers. 49—52). Ist mehr Zink vorhanden, so werden die Werte zu hoch; es wird also dann ZnS mit ausgefällt (53 und 54). Durch nachträgliches Waschen dieses Niederschlags mit 10%iger KCN-Lösung kann das Zinksulfid herausgelöst werden, aber nur, wenn die Zinkmenge in der Ausgangslösung nicht mehr als 0,5 g beträgt (55 und 56). War noch mehr Zn vorhanden, dann ist so viel ZnS

[1] Diese Z. **114**, 8 (1938).

mit ausgefallen, daß nicht mehr alles durch KCN herausgelöst wird (57 und 58). In diesem Falle und auch dann, wenn das Waschen mit KCN überhaupt nicht möglich ist, weil es den weiteren Gang der Analyse stören würde, muß der primär gefällte Niederschlag wieder gelöst und noch einmal mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Leider löst sich das Cadmiumsulfid nicht vollständig bzw. nicht genügend rasch in Schwefelsäure oder Überchlorsäure; man muß also in HCl lösen. Da aber durch Salzsäure die Fällung von reinem CdS gestört wird, muß nach Zusatz von einigen ml verdünnter Schwefelsäure eingedampft werden, bis weiße Nebel von H_2SO_4 entweichen. Dann gibt man vorsichtig die auf Grund des vorhandenen Cadmiums notwendige Menge Wasser und konzentrierte Schwefelsäure zu und fällt noch einmal aus. Auch in diesem Fall bedeutet unsere Methode eine Vereinfachung, denn nach den bisherigen Verfahren mußte das zum 2. Male gefällte CdS erst noch in eine Wägeform z. B. $CdSO_4$ übergeführt werden, während es nach unserer Arbeitsweise direkt gewogen werden kann (59 und 60).

Tabelle 5. *Fällung von CdS bei Gegenwart von Zink.*

Nr.	ml Lösg.	darin ml H_2SO_4	g Zn	g Cd gefunden	g Cd gegeben	
49	175	25	0,05	0,1391	0,1393	
50	175	25	0,10	0,1392	0,1393	
51	200	20	0,10	0,1675	0,1672	
52	200	20	0,20	0,1676	0,1672	
53	100	15	0,25	0,0856	0,0836	
54	175	25	0,25	0,1411	0,1393	
55	165	16	0,25	0,1395	0,1393	KCN
56	165	16	0,25	0,1389	0,1393	„
57	133	13	0,50	0,1120	0,1114	„
58	133	13	1,00	0,1160	0,1114	„
59	100	10	0,50	0,0838	0,0836	umgefällt
60	100	10	1,00	0,0840	0,0836	„

Für die Fällung von analysenreinem CdS aus Cadmiumsulfatlösung ergibt sich also folgende *Analysenvorschrift*:

Die Lösung wird so stark verdünnt, daß in 100 ml nicht mehr als 0,1 g Cd enthalten sind. Dann gibt man zu je 90 ml Lösung 10 ml konzentrierte Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden und leitet ohne weitere Wärmezufuhr mindestens 45 min H_2S ein. Nach der Filtration durch einen Glasfiltertiegel 1 G 4 oder Porzellanfiltertiegel A 2 wird mit heißem Wasser ausgewaschen und 1 Std bei 120—130° getrocknet. Etwa anwesende oxydierende Kationen (Fe^{3+}) müssen vorher reduziert werden, z. B. durch Hydrazinsulfat.

Die Trennung vom Zink ist in *einer* Operation nur möglich, wenn nicht mehr als 0,2 g in der zu analysierenden Lösung vorliegen. Man kann dann etwas mehr Schwefelsäure zugeben, nämlich 15 ml zu je 100 ml Lösung.

In dieser noch stärker sauren Lösung verläuft die Fällung durch H_2S sehr langsam, man muß daher 1—1½ Std lang einleiten, um das Cadmium sicher quantitativ zu fällen. Bei Anwesenheit von mehr als 0,2 g Zn kann das mitgefällte ZnS durch 10%ige KCN-Lösung herausgelöst werden, aber nur bis zu einem Betrag von 0,5 g Zn in der Ausgangslösung. Ist noch mehr Zink vorhanden, so muß der Niederschlag in Salzsäure gelöst und nach dem Vertreiben der Salzsäure wieder aus schwefelsaurer Lösung gefällt werden.

Zusammenfassung.

1. Beim Fällen von Cadmiumsalzen mit H_2S erhält man Niederschläge, die immer von dem Cadmiumsalz enthalten, aus dessen Lösung die Fällung vorgenommen wurde, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösung war. Eine Ausnahme bildet das Cadmium*perchlorat*, aus dessen Lösung, besonders wenn etwas freie $HClO_4$ zugegen ist, praktisch reines CdS gefällt wird.

2. Bei der Fällung aus Cadmium*sulfat*lösung ist die Menge des mitgefällten $CdSO_4$ nicht nur abhängig von der Konzentration an $CdSO_4$, sondern auch an H_2SO_4. Aus Lösungen, die in 100 ml 10 ml konzentrierte Schwefelsäure und höchstens 0,1 g Cadmium enthalten, fällt reines CdS aus, das als solches zur Wägung gebracht werden kann.

3. Das auf diese Weise gefällte CdS kann auch dann direkt als Wägeform dienen, wenn Metalle der Ammonsulfid-, Erdalkali- oder Alkaligruppe vorliegen. Nur bei Anwesenheit von Zink sind besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.

Dozent Dr. Georg Denk, Karlsruhe, Englerstraße 11.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Allahabad, Allahabad (Indien).

Die fällungsmaßanalytische Bestimmung von Quecksilber(I)-Ionen unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren.

Von

R. C. Mehrotra.

(Eingegangen am 5. November 1949.)

Nachdem K. Fajans[1] die Adsorptionsindikatoren entdeckt hatte, wurden diese weitgehend zur Titration von Halogenid-Ionen mit Silberlösung angewendet. R. Burstein[2] stellte im Jahre 1928 fest, daß sich alizarinsulfosaures Natrium als Indikator bei der Titration von Brom-

Ionen mit Quecksilber(I)-Ionen eignet. L. v. Zombory[3] empfahl die Verwendung von Bromphenolblau oder Bromkresolpurpur für die Titration von Chlor- und Brom-Ionen mit Quecksilber(I)-Ionen. Einige Jahre später benutzten L. v. Zombory und L. Pollak[4] für den gleichen Zweck Chlorphenolrot und Bromkresolgrün als Indikatoren. I. M. Kolthoff und W. D. Larson[5] bevorzugten Bromphenolblau als Indikator, von dem sie 4—6 Tropfen 0,1%iger Lösung zu 25 ml der Chlorid- oder Bromidlösung zusetzten. Der Farbenumschlag ist in beiden Titrationsrichtungen deutlich, der Titrationsfehler ist zu vernachlässigen. Die zu untersuchende Chloridlösung muß mindestens 0,04 n, die Bromidlösung wenigstens 0,01 n sein. In verdünnteren Lösungen ist die Farbänderung am Titrationsende unscharf. Salpetersäure in Konzentrationen bis 0,2 n stört nicht, konzentrierte Säure läßt das Titrationsende weniger deutlich erkennen. Eigene vergleichende Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Adsorptionsindikatoren zur Titration von Rhodan-Ionen mit Silbersalz ergaben[6], daß Tetrajodphenolsulfophthalein das Titrationsende bedeutend schärfer anzeigt als Bromphenolblau, das in einer früheren Veröffentlichung[7] als der bestgeeignete Indikator für die genannte Titration angesehen wurde. Die Versuche wurden nun auf die Bestimmung von Chlor- und Brom-Ionen mit Quecksilber(I)-salz ausgedehnt. Dabei zeigte sich, daß Tetrajodphenolsulfophthalein auch in diesem Falle alle bisher angewendeten Indikatoren in bezug auf Schärfe des Farbenumschlages übertrifft. Der neue Indikator hat außerdem den Vorteil, daß man in viel stärker sauren Lösungen arbeiten kann als mit anderen Indikatoren. In Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde der tief violette Niederschlag genau untersucht, der während der Titrationen entsteht. Dabei ergaben sich neue Hinweise auf die Natur der Kräfte, welche den Farbwechsel der Adsorptionsindikatoren hervorrufen.

Versuche.

Verwendete Stoffe: Quecksilber(I)-nitrat, Kaliumchlorid, -bromid und -jodid wurden in analysenreiner Form (B. D. H. Analar-Qualität) angewendet. Die Lösungen der Halogensalze wurden wie üblich hergestellt. Ihr Gehalt wurde nach bekannten Methoden sehr sorgfältig festgestellt. Zur Herstellung der Standardlösung von Quecksilber(I)-nitrat diente das von Kolthoff und Larson[5] empfohlene Verfahren. Danach verreibt man etwas mehr Quecksilber(I)-nitrat als zur Herstellung der 0,1 n Lösung notwendig ist, in kleinen Anteilen (etwa 3—4 g) mit etwa 50 ml Wasser. Wenn die ganze Salzmenge vollständig verrieben ist, filtriert man und fügt zum Filtrat einige Tropfen Quecksilber, um die Lösung beständig zu machen. Es wurde festgestellt, daß eine auf diese Art stabilisierte Lösung ihren Wirkungswert auch nach sehr langer Zeit nicht ändert.

Die zu der Untersuchung benötigten Farbstoffe waren handelsübliche Säure-Basenindikatoren (B. D. H.-Erzeugnisse). Die Farbstoffe wurden aus Alkohol umkrystallisiert und dann in 80%igem Alkohol zu 0,2%igen Lösungen gelöst.

Titration von Bromid-Ionen mit Quecksilber(I)-Ionen und umgekehrt: Titriert man eine ungefähr 0,1 n Kaliumbromidlösung mit Quecksilber(I)-nitratlösung von derselben Konzentration unter Zusatz von 4—5 Tropfen Bromphenolblau-Lösung als Indikator, so koaguliert der Niederschlag schon lange vor Erreichen des Titrationsendes und der koagulierte Niederschlag adsorbiert den Farbstoff, wobei sich die Teilchen grünlich-gelb färben. Genau im Äquivalenzpunkt nimmt der Niederschlag mit einem halben Tropfen Quecksilbernitratlösung einen violetten Farbton an. Der Farbwechsel wird aber unkenntlich, wenn die Titration in Gegenwart von Salpetersäure von mehr als 0,2 n Stärke durchgeführt wird. Auch in schwacher salpetersaurer Lösung ist die Farbe der Niederschlagsteilchen so schwach, daß der Endpunkt kaum zu erkennen ist. Bei Anwendung von Tetrajodphenolsulfophthalein an Stelle von Bromphenolblau als Adsorptionsindikator koaguliert der Niederschlag ebenfalls sehr frühzeitig und die Niederschlagsteilchen nehmen durch Adsorption des Farbstoffes eine schwach gelbe Farbe an. Genau im Äquivalenzpunkt ändern die Niederschlagsteilchen ihre Farbe sehr scharf von Gelb in tiefes Violett. Der Endpunkt ist bedeutend schärfer zu erkennen als mit Bromphenolblau; auch in Lösungen, die bis zu 0,4 n an Salpetersäure sind, kann das Titrationsende leicht festgestellt werden. Auch bei der umgekehrten Titration von Quecksilber(I)-Ionen mit Bromid-Ionen erhält man mit Tetrajodphenolsulfophthalein ein scharfes Titrationsende; es kann auch in Gegenwart von Salpetersäure erkannt werden. Bei der Titration von Bromidlösungen, die der Größenordnung nach etwa 0,01 n sind, mit Quecksilber(I)-Ionen vollzieht sich der Farbenumschlag von gelblich rosa in violett in der suspendierten Phase. Bei der umgekehrten Titration von Quecksilber(I)-Ionen mit Bromid-Ionen tritt dagegen Koagulation des Niederschlages lange vor dem Äquivalenzpunkt ein, daher wird der Farbwechsel an den koagulierten Teilchen beobachtet.

Titration von Chlor-Ionen mit Quecksilber(I)-Ionen und umgekehrt: Titriert man etwa 0,1 n Kaliumchloridlösung mit ebenso starker Quecksilber(I)-nitratlösung unter Zusatz von 4—6 Tropfen Bromphenolblaulösung für je 10 ml der zu titrierenden Lösung, koaguliert der Niederschlag sehr bald, die Niederschlagsteilchen bleiben aber farblos. Genau im Äquivalenzpunkt nehmen die Teilchen hellviolette Farbe an. Der Endpunkt wird unkenntlich, wenn die Salpetersäure-Konzentration der zu untersuchenden Lösung größer als etwa 0,2 n ist. Bei Anwendung von Tetrajodphenolsulfophthalein als Adsorptionsindikator erhält man dagegen einen bedeutend schärferen Endpunkt. Der Niederschlag koaguliert in diesem Falle ebenfalls sehr bald und die Niederschlagsteilchen adsorbieren den Farbstoff, indem sie sich bräunlich-gelb färben. Genau im Äquivalenzpunkt schlägt die Farbe des Niederschlages sehr scharf

in ein tiefes Rotviolett um. Der Farbumschlag bleibt auch in Gegenwart von Salpetersäure sehr scharf und besteht in diesem Falle in einer Farbänderung der koagulierten Teilchen von orangegelb in tief Violett. Man kann die Titration in Lösungen durchführen, die bis zu normal an Salpetersäure sind. Das Titrationsende ist in diesen Lösungen noch immer scharf zu erkennen.

Auch bei der umgekehrten Titration von Quecksilber(I)-Ionen mit Chlorid-Ionen ist die Titration mit Tetrajodphenolsulfophthalein als

Tabelle 1.

Volumen u. Konzentration der titrierten Lösung	Indikator	Verbrauch ml 0,1n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung	Farbänderung	Bemerkungen
1. 10 ml 0,1 n KCl-Lösung	Bromphenolblau	10,02	Niederschlag weiß-hell violett	Endpunkt völlig scharf und reversibel. Titration in umgekehrter Richtung mit scharfem Endpunkt möglich.
2. 10 ml 0,1 n KCl-Lösung	Tetrajodphenolsulfophthalein	9,97	Niederschlag bräunlich gelb- tief rotviolett	Endpunkt schärfer und besser reversibel. Auch bei der umgekehrten Titration ist der Endpunkt mit dem neuen Indikator schärfer als unter 1.
3. wie vor + 10 ml n Salpetersäure	„	9,96	Niederschlag orangegelb -violett	Endpunkt sehr scharf und völlig reversibel. Titration mit Bromphenolblau unter diesen Bedingungen unmöglich.
4. 10 ml 0,1 n KBr-Lösung	„	9,98	Niederschlag gelb-tief violett	Koagulation tritt sehr bald ein, der Farbumschlag an den koagulierten Teilchen ist schärfer als mit Bromphenolblau. Bei der umgekehrten Titration auch sehr scharfer Endpunkt. Das Titrationsende ist in beiden Richtungen noch in verhältnismäßig stark saurer Lösung erkennbar.
5. 10 ml 0,01 n KBr-Lösung	„	10,02	Suspension gelb-violett	Die Farbänderung vollzieht sich in der suspendierten Phase und ist scharf und reversibel. Bei der umgekehrten Titration tritt bald Koagulation ein; daher wird der Farbenwechsel an den koagulierten Teilchen beobachtet.

Adsorptionsindikator bedeutend schärfer auszuführen als mit den entsprechenden Bromverbindungen, z. B. mit Bromphenolblau.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Titrationen und die zugehörigen Beobachtungen über den Titrationsverlauf übersichtlich zusammengestellt.

Mechanismus der Farbänderung im Endpunkt: In mehreren Veröffentlichungen aus den hiesigen Laboratorien [8, 9] konnte der Verfasser zeigen, daß Adsorption und Farbänderung bei einer Reihe von Adsorptionsindikatoren durch chemische Kräfte bewirkt werden. So werden die blau gefärbten Silberjodid-Teilchen, welche man bei der Titration von Jod-Ionen mit Silber-Ionen in Gegenwart von Bromphenolblau als Adsorptionsindikator erhält, bei Behandlung mit Salpetersäure gelb gefärbt; der Indikator bleibt aber an den Teilchen adsorbiert, was durch Addition von Ammoniak an diese gelb gefärbten Teilchen bewiesen werden kann. Es wurde gefolgert, daß „elektrostatische Anziehung die positiv geladenen Silberhalogenid-Teilchen und die Anionen nahe aneinander bringt. Wenn sie einander genähert sind, vollzieht sich eine Bindung, deren Stärke von der Natur des verwendeten Farbstoffes in weiten Grenzen abhängt."

Die Quecksilber(I)-bromidteilchen, welche sich bei Anwendung von Tetrajodphenolsulfophthalein als Adsorptionsindikator am Ende der Titration tief violett gefärbt hatten, wurden dekantiert und mit Wasser gut gewaschen. Hierauf fügte man etwas Äthylalkohol zu dem violetten Niederschlag und zentrifugierte das Gemisch. Die Operation wurde zwei- oder dreimal wiederholt. Es zeigte sich, daß der Farbstoff nicht in nennenswertem Betrage in den Alkohol übergeht. Die einzige beobachtete Änderung war, daß die Farbe des Niederschlags bläulich wurde und daß der Farbstoff nach zwei- oder dreimaligem Zentrifugieren das Bestreben zeigte, in die in Alkohol suspendierte Phase überzugehen. Die Violettfärbung trat gleich wieder auf, wenn man dem Niederschlag einen halben Tropfen Quecksilber(I)-nitratlösung zufügte. Der adsorbierte Farbstoff hat also offenbar seine Löslichkeit in Alkohol verloren. Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus am Titrationsende wurde der tief violette Niederschlag nach dem Dekantieren und Waschen mit einem Tropfen Kaliumbromidlösung behandelt. Man wusch hierauf wieder mit Wasser und versetzte wie oben mit Alkohol. Der Farbstoff löste sich jetzt fast vollständig in dem Alkohol; er lag also in einem Zustand der physikalischen Adsorption vor. Der mit Alkohol zentrifugierte Niederschlag wird nach Zufügen eines Tropfens Quecksilber(I)-nitratlösung nicht mehr violett gefärbt.

Es scheint also, daß auch in diesem Falle die zwischen den Quecksilber(I)-Ionen und dem Farbstoff wirksamen Kräfte recht stark sind und man darf annehmen, daß ein Fall von Chemisorption oder Bildung

einer Oberflächenverbindung vorliegt. Das ausgeprägte Bestreben zur Bildung einer derartigen Verbindung zeigt sich auch, wenn man einige Tropfen Farbstofflösung zur Quecksilber(I)-nitratlösung zufügt. Es entsteht ein tief violett gefärbter krystalliner Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Die violette Verbindung ist in Alkohol unlöslich und gegenüber Alkohol beständig. Weitere Versuche zur Aufklärung der Natur des violetten Stoffes sind im Gange.

Ich spreche dem U. P. Government Research Grant Committee verbindlichsten Dank aus für die Bewilligung der Mittel, die die Kosten der vorstehenden Untersuchung zum Teil deckten.

Zusammenfassung.

1. Tetrajodphenolsulfophthalein wurde als Adsorptionsindikator bei der Titration von Chlorid- und Bromid-Ionen mit Quecksilber(I)-Ionen angewendet.

2. Der neue Indikator ermöglicht ein schärferes Erkennen des Titrationsendes als Bromphenolblau, welches der bestgeeignete von den bisher beschriebenen Indikatoren ist. Mit dem neuen Indikator kann man in wesentlich stärker sauren Lösungen arbeiten als mit Bromphenolblau.

3. Auch bei der umgekehrten Titration von Quecksilber(I)-Ionen mit Chlorid- und Bromid-Ionen ist der Farbenumschlag mit Tetrajodphenolsulfophthalein schärfer als mit den bisher verwendeten Indikatoren.

4. Die Kräfte, die den Farbstoff an die Quecksilber(I)-Ionen binden, sind wahrscheinlich chemischer Natur; es dürfte ein Fall von Chemisorption vorliegen.

Literatur.

[1] Fajans, K., u. O. Hassel: Z. Elektrochem. **29**, 495 (1923); vgl. diese Z. **64**, 351 (1924). — [2] Burstein, R.: Z. anorg. Chem. **168**, 325 (1928); vgl. diese Z. **75**, 426 (1928). — [3] v. Zombory, L.: Z. anorg. Chem. **184**, 237 (1929); vgl. diese Z. **82**, 466 (1930). — [4] v. Zombory, L., u. L. Pollak: Z. anorg. Chem. **215**, 255 (1933); vgl. diese Z. **99**, 434 (1934). — [5] Kolthoff, I. M., u. N. D. Larson: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1881 (1934); vgl. diese Z. **103**, 207 (1935). — [6] Mehrotra, R. Ca Analytica Chimica Acta, im Druck. — [7] Mehrotra, R. C.: Analytica Chimic.: Acta **3**, 69 (1949): vgl. diese Z. **130**, 446 (1950). — [8] Mehrotra, R. C.: Analytica Chimica Acta **3**, 78 (1949); vgl. diese Z. **130**, 437, 445 (1950). — [9] Mehrotra, R. C.: Proc. Nat. Acad. Sci. Allahabad **16**, 31 (1948).

Dr. R. C. Mehrotra, M. Sc., D. Phil., F. N. A. Sc.
Department of Chemistry, Allahabad University, Allahabad (India).

Aus dem Chemischen Laboratorium Heidenheim, G.m.b.H.

Die Bestimmung von Sulfonsäure-Amiden durch thermometrische Titration mit Hypochlorit*.

Von

HARALD SCHÄFER.

Experimentell bearbeitet mit

E. WILDE.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. Dezember 1949.)

Aromatische Sulfonsäure-Amide RSO_2NH_2 geben mit Hypochlorit in *saurer* Lösung Dichloramine RSO_2NCl_2. *In neutraler oder alkalischer* Lösung entstehen dagegen Monochloramine nach der Bruttogleichung

$$RSO_2NH_2 + NaOCl = RSO_2-N\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix} + H_2O.$$

Bekanntlich stellt man technisch auf diesem Wege das als Desinfektionsmittel und als maßanalytisches Oxydationsmittel bekannte Chloramin T her.

Die Fragestellung zu Beginn der vorliegenden Arbeit lautete:

Verläuft die obige Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur so eindeutig, vollständig und schnell, daß sich hierauf maßanalytische Bestimmungsmethoden gründen lassen? Ein besonders einfacher Weg zur Beantwortung dieser Frage bestand in der Ausführung *thermometrischer (calorimetrischer) Titrationen.*

Der Verlauf chemischer Reaktionen ist mit einer mehr oder weniger großen Wärmetönung verbunden. Man kann daher maßanalytische Umsetzungen durch Messen der Reaktionswärme verfolgen und so den Endpunkt der Reaktion beobachten[1]. Da dieses Verfahren unabhängig vom Auffinden geeigneter Indikatoren oder Indikatorelektroden ist und dabei keine besonderen Hilfsmittel erfordert, ist es zum Studium unbekannter Reaktionen besonders geeignet. Zu diesem Zwecke ist die thermometrische Titration daher schon in der Literatur gelegentlich verwendet worden[2].

A. Die Titrieranordnung.

Verfügt man über einen hinreichend temperatur-konstanten Raum, so ist bereits die auf der Abb. 1 wiedergegebene Anordnung für thermometrische Titrationen ausreichend. Sie besteht aus einem Dewargefäß

* Maßanalytische Untersuchungen, Beitrag 8. Beitrag 7 siehe diese Z. **129**, 222 (1949).

[1] Vergl. C. MAYR u. I. FISCH, diese Z. **76**, 418 (1929).

[2] Vergl. z. B. bei O. GLEMSER u. J. EINERHAND, Z. anorg. Ch. **261**, 26, (1950).

mit etwa 200 ml Inhalt, einem BECKMANN-Thermometer (möglichst mit gebogenem Eintauchrohr), einem Spiralrührer und einer Bürette.

In dem Raum, in dem unsere Titrationen durchgeführt wurden, schwankte die Temperatur ganz ungewöhnlich. Sie änderte sich z. B. in wenigen Stunden von 15° auf 25° C. Aus diesem Grunde war die Anwendung eines Thermostaten erforderlich: Das neben skizzierte Dewargefäß war mit Watte umgeben und in ein aus Blech hergestelltes Doppelwandgefäß gestellt worden. Das Doppelwandgefäß wurde vom Thermostaten her mit Wasser von konstanter Temperatur durchflossen. Auch die Bürette erhielt einen Glasmantel, der mit temperatur-konstantem Wasser gespeist wurde. In der Regel wurde mit einer Thermostatentemperatur von 24 ± 0,1° C gearbeitet.

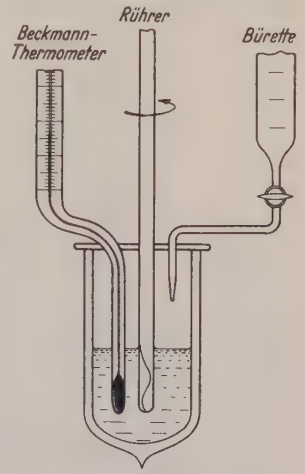


Abb. 1. Titrieranordnung.

Nach Aufbau der Apparatur empfiehlt es sich, sie zunächst auf einwandfreies Funktionieren hin zu prüfen.

a) Man gibt in das Dewargefäß 100 ml Wasser und fügt aus der Bürette z. B. ½ ml-weise Wasser oder Titerlösung zu. Nach jedem Zusatz wird die Temperatur am BECKMANN-Thermometer abgelesen. Bei der Darstellung der Temperatur gegen die zugefügten ml muß sich eine nahezu geradlinige Abhängigkeit ergeben. Ist das nicht der Fall, so sind die Temperaturschwankungen der äußeren Umgebung zu groß.

b) In das Titriergefäß gibt man z. B. 100 ml H_2O und 10,00 ml 0,5 n Salzsäure und titriert mit 0,5 n Natronlauge[1]. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich nach einem Temperaturanstieg um 0,5—0,6° als scharfer Knick auf der Temperaturkurve.

B. Allgemeine Arbeitsweise bei der thermometrischen Titration von Sulfonsäure-Amiden.

Eine eingewogene Menge des Sulfamids (z. B. 5 Millimole) löst man in der Wärme in Natronlauge. Dabei verwendet man einen Laugenüberschuß von ungefähr 10%. Diese Lösung kühlt man auf Raumtemperatur ab, spült sie ins Dewargefäß (Abb. 1) und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml. Danach setzt man den Rührer in Gang, wartet aber noch etwa 15 min mit der Zugabe von Titerlösung. Während dieser Zeit setzt sich die Lösung mit ihrer Umgebung ins Temperaturgleichgewicht. Der Zusatz von Titerlösung erfolgt zunächst in Schritten von etwa 2 ml. In der Nähe des Äquivalenzpunktes geht man in kleineren Schritten vor (0,3

[1] Die umgekehrte Titration von Lauge mit Säure ist unzweckmäßig, weil beim Rühren der alkalischen Lösung zu viel CO_2 aus der Luft aufgenommen wird.

oder 0,5 ml). Nach jedem Titerzusatz wird die Temperatur am BECKMANN-Thermometer abgelesen. Dabei ist jedesmal Temperaturkonstanz abzuwarten. Diese stellt sich in 30—60 sec ein.

Als *Maßlösung* diente eine etwa 0,5 molare NaOCl-Lösung, die durch Verdünnen einer käuflichen konzentrierten Lösung hergestellt war. Eine

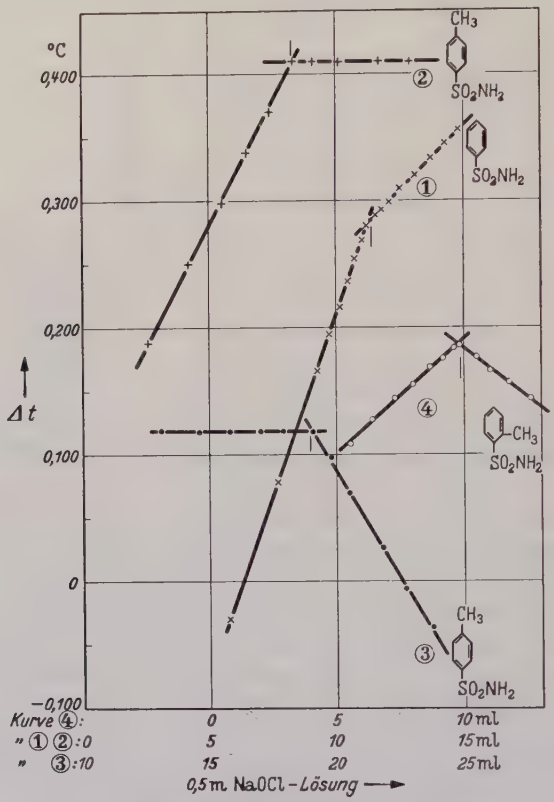


Abb. 2. Titrationen von Sulfamiden mit NaOCl-Lösung.

solche Lösung ist nicht vollkommen titerbeständig. Sie verlor im Laufe eines Monats 1% ihres Wirkungswertes. Ihr genauer Titer wurde entweder jodometrisch in essigsaurer Lösung ermittelt[1] oder aber es wurde eine 0,5 molare Lösung von para-Toluolsulfamid in Natronlauge mit der NaOCl-Lösung thermometrisch titriert. Das para-Toluolsulfamid ist durch Krystallisation aus Alkohol oder heißem Wasser[2] leicht zu reinigen (Smp. = 138° C). Es kann nach dem Trocknen bei 110° C zur Herstellung

[1] Vgl. I. M. KOLTHOFF: Maßanalyse, Teil II, S. 360 (1928).

[2] Aus Wasser krystallisiert das Dihydrat, das aber schon bei 100—110° sein Krystallwasser abgibt. Vgl. P. V. MCKIE: J. Chem. Soc. **113**, 799 (1918).

von Lösungen unmittelbar eingewogen werden. Seine Lösungen in Natronlauge sind, soweit sich bisher übersehen läßt, vollkommen beständig.

C. Ergebnisse.

Nach dem unter B beschriebenen Verfahren wurden Titrationen von Benzolsulfamid, o- und p-Toluolsulfamid, von Toluol-2,4-disulfamid und

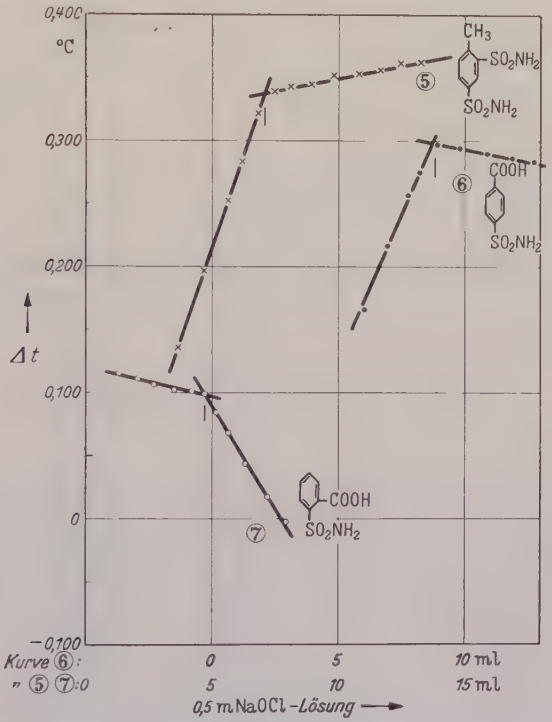


Abb. 3. Titrationen von Sulfamiden mit NaOCL-Lösung.

von o- und p-Sulfamido-benzoesäure ausgeführt. Die verwendeten Substanzen waren durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt worden.

Die Titrationen ergaben, daß die Reaktion zwischen Hypochlorit und Sulfamid mit bedeutender Wärmetönung erfolgt. Die gewonnenen Titrierkurven werden durch die Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Der Äquivalenzpunkt erscheint hier als Knick auf der Temperaturkurve. Die für den Umsatz von *einem* Mol Sulfamid mit *einem* Mol Hypochlorit *berechnete* Lage des Knickes ist auf den Abbildungen durch einen senkrechten Strich markiert worden. Man erkennt, daß die gemessenen Knickpunkte nahe an der erwarteten Stelle liegen. Die Neigung der

Geraden selbst ist durch den Temperaturaustausch mit der Umgebung bestimmt. Bei Kenntnis der Wärmekapazität des Systems läßt sich die Reaktionswärme ableiten.

Diese Kurven beantworten bereits die eingangs gestellte Frage im positiven Sinne: Die Reaktion

$$RSO_2NH_2 + NaOCl = RSO_2N\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix} + H_2O$$

erfolgt schon bei Raumtemperatur schnell und vollständig.

Im Toluol-2,4-disulfamid werden beide Sulfamidgruppen gleichzeitig angegriffen. Die auf der Abb. 3 (Kurve 5) eingetragene Marke bezieht sich auf den Umsatz beider Sulfamidgruppen.

Die Tab. 1 bringt weitere Ergebnisse.

Tabelle 1. *Titration von Sulfamiden mit 0,5 m NaOCl.*

Substanz	Einwaage in gr	gefunden gr	Fehler in %
Benzolsulfamid	0,8002	0,7945	— 0,7
„	1,0002	0,992	— 0,8
p-Toluolsulfamid	0,8006	0,804	+ 0,4
„	1,0000	1,017	+ 1,7
„	1,3012	1,308	+ 0,5
„	1,7121	1,720	+ 0,5
o-Toluolsulfamid	0,5008	0,5035	+ 0,5
„	0,8002	0,797	— 0,4
„	1,0060	1,002	— 0,4
„	1,3004	1,302	+ 0,1
Toluol-2,4-disulfamid	0,4014	0,3965	— 1,2
„	0,5004	0,499	— 0,3
„	0,6498	0,651	+ 0,2
p-Sulfamido-benzoesäure	0,5030	0,506	+ 0,6
„	1,0010	0,990	— 1,1
o-Sulfamido-benzoesäure	0,5004	0,501	+ 0,1
„	1,0002	0,990	— 1,0

Man erkennt, daß die genannten Sulfamide auf etwa 1% genau bestimmt werden konnten. Wie weitere Versuche gezeigt haben, wird diese Genauigkeit mit unserer Anordnung nur erreicht, wenn hinreichend große Sulfamidmengen zur Analyse verwendet werden. Setzt man weniger als etwa 2 Millimole Sulfamid zur Analyse ein, so steigt der prozentuale Fehler mit abnehmender Sulfamidmenge bedeutend an, zum Teil wohl deshalb, weil dann der erste Ast der Temperaturkurve so kurz wird, daß man ihn nicht mehr hinreichend genau festlegen kann.

Eine Erhöhung der Genauigkeit dieser thermometrischen Titrationen wird sich erreichen lassen durch Verkleinerung des Flüssigkeitsvolumens, durch Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Temperatur der Umgebung und durch gesteigerte Genauigkeit der Temperaturmessung.

Das Verfahren ist bereits in der jetzt vorliegenden Form zur schnellen Analyse der im Rahmen der Saccharinproduktion als Zwischenprodukte anfallenden Toluolsulfamide geeignet. Man kann ferner mit guter Genauigkeit Hypochlorite mit einer Lösung von p-Toluolsulfamid-Natrium thermometrisch titrieren.

Mit der Ausarbeitung entsprechender *potentiometrischer Verfahren* zur Analyse von Sulfonsäureamiden sind wir beschäftigt. Es ist wahrscheinlich, daß die Hypochlorit-Reaktion nach geeigneter Ausgestaltung auch für die Bestimmung der therapeutisch so wichtigen Sulfonamide brauchbar sein wird.

Doz. Dr. Harald Schäfer, MPI für Metallforschung, Stuttgart, Wiederholdstr. 15.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Szeged.

Die quantitative Fällung des dreiwertigen Eisens in schnell filtrierbarer und auswaschbarer Form.

Von

Dénes Köszegi.

(Eingegangen am 20. Dezember 1949.)

Die unangenehmen analytischen Eigenschaften gallertartiger Niederschläge sind dem Analytiker seit langem bekannt. Diese Niederschläge sind schwer zu filtrieren und auch schwer auszuwaschen, da sie infolge ihrer großen Oberfläche auf die Lösungsgenossen adsorbierend wirken. Man ist seit langem bestrebt, Eisenniederschläge zu erhalten, die von den obigen Nachteilen frei sind.

H. Biltz und O. Hödtke[1] empfehlen die Fällung mit Kupferron (Nitrosophenylhydroxylaminammonium), wobei nach Trocknen, Veraschen und Glühen formelreines Fe_2O_3 erhalten wird. Diese Fällungsform ist verhältnismäßig leicht filtrierbar und auswaschbar. Die Analysenwerte sind nach den Angaben von Biltz und Hödtke fast theoretisch genau. I. Sarudi[2] erhielt bei einer Nachprüfung der Methode Fehler, die sich zwischen +0,1 und —0,4 mg bei Anwendung von 0,1—0,2 g Eisen bewegten. Neben dem hohen Bezugspreis des Kupferrons hat das Verfahren aber den Nachteil, daß das Veraschen des organischen Komplexes mit starker Rauchbildung verbunden ist, wodurch bei etwas unvorsichtiger Arbeit Verluste entstehen können.

[1] Z. anorg. Chem. **66**, 426 (1910).

[2] Szervetlen mennyiségi analizis (Quantitative unorganische Analyse) Bd. I, S. 108. Druckerei Szt. Gellért, Szeged 1947.

Ich suchte also nach einem anderen geeigneten Verfahren und hoffe, dem Ziele mit folgender Arbeitsweise nähergekommen zu sein.

Man fällt die Lösung des dreiwertigen Eisens wie üblich mit Ammoniak, reduziert aber das abgeschiedene Eisen (III)-oxydhydrat teilweise mittels Hydrazinsulfats in der Wärme. Der Niederschlag wird bei der Behandlung mit Hydrazinsulfat augenscheinlich dunkler, er verliert seine gallertartige Beschaffenheit, nimmt an Volumen um etwa ein Drittel ab und setzt sich rasch zu Boden. Der Niederschlag ist hierauf gut filtrierbar und läßt sich leicht durch Dekantieren reinigen. Man kann annehmen, daß hier das bekannte Oxydhydratgemisch $Fe(OH)_3 \cdot 2\,Fe(OH)_2$ gebildet wird. Die genaue Zusammensetzung des Niederschlages wurde aber nicht bestimmt, weil sie praktisch ohne Bedeutung ist. Beim Glühen entsteht durch vollständige Wiederoxydation formelreines Fe_2O_3.

Arbeitsvorschrift: Die Fällung des dreiwertigen Eisens erfolgt durch Zugabe von kieselsäurefreiem[1] Ammoniak. Die Flüssigkeit wird dann auf Siedetemperatur erhitzt, damit die aufsteigenden Gasbläschen des Ammoniaks die anhaftenden Niederschlagsflöckchen nicht im Schweben erhalten. Nach Aufhören der Ammoniakgasbildung setzt sich der Niederschlag recht gut ab. Jetzt werden 2 ml einer kaltgesättigten Lösung von Hydrazinsulfat der schwach nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit zugesetzt, worauf man die Flüssigkeit unter zeitweisem vorsichtigem Aufrühren 5—10 min nahe bei Siedetemperatur hält. Der Niederschlag verdichtet sich und setzt sich gut zu Boden, wobei er eine bräunlich-schwarze oder dunkelbraune Farbe annimmt. Längeres Kochen oder zu langes Umrühren der Lösung ist zu vermeiden, da sonst Wiederoxydation eintreten kann, wobei die oxydierten Teilchen zur Flüssigkeitsoberfläche aufsteigen und an der Gefäßwandung hochkriechen würden. Es ist angezeigt, noch heiß unter Dekantieren rasch zu filtrieren. Man wäscht hierauf mit heißem Wasser bis zum Ausbleiben der Chloridreaktion. Wie schon bemerkt, läßt sich der Niederschlag vorzüglich filtrieren und auswaschen. Die gesamte Operation nimmt bei Anwendung langstieliger Analysentrichter in der Regel nicht mehr als 15 min in Anspruch.

Analysenbeispiele:

Fe_2O_3		
Angewendet g	Gefunden g	Abweichung g
0,1001	0,1002	+ 0,0001
0,1012	0,1014	+ 0,0002
0,1564	0,1563	— 0,0001
0,1552	0,1554	+ 0,0002
0,2007	0,2009	+ 0,0002
0,2012	0,2013	+ 0,0001

Beleganalysen wurden mit analytisch reinem Eisenoxyd (Fe_2O_3)-„Urtitersubstanz" von Kahlbaum ausgeführt, das sich bei der jodometrischen Prüfung als formelrichtig erwies. Das zur Reduktion verwendete Hydrazinsulfat „zur Analyse" war ebenfalls das Erzeugnis der genannten Firma.

Die Fällungen wurden in den unter Erwärmen erhaltenen salzsauren Lösungen der eingewogenen Oxydmengen ausgeführt.

Prof. Dr. Dénes Köszegi,
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität, Szeged, Dómtér (Ungarn).

[1] Destilliertes Ammoniak in Ceresinflaschen aufbewahrt.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Szeged.

Das Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid als Alkaloid- und Aminreagens und seine praktischen Anwendungen.

Von

Dénes Kószegi und Éva Salgó.

(Eingegangen am 14. November 1949.)

Das Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid — $K_2Hg(SCN)_4$ — ist seit 1901 bekannt. A. Rosenheim und R. Cohn[1] erwähnen in ihrer Mitteilung die Mercurisulfocyansäure, deren Zusammensetzung und Eigenschaften von Hermes[2] beschrieben wurden. Rosenheim und Cohn[1] haben aus Quecksilber(II)-rhodanid und Kaliumrhodanid auch das Kaliumsalz der Mercurisulfocyansäure hergestellt. H. Grossmann[3] gewann diese in farblosen Nadeln krystallisierende, wasserlösliche komplexe Verbindung durch Einwirkung von Kaliumsulfocyanid auf Quecksilber(II)-chlorid.

J. Golse[4] hat das Kaliummercuritetrarhodanid zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers neben Zink verwendet, A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes jr.[5] empfehlen es zur mikrochemischen Bestimmung des Eisens. H. Grossmann und F. Hünseler[6] stellten mit Hilfe der zweiwertigen, schweren Metallrhodanide Chinolin,- Pyridin-, Anilin- und Phenylhydrazin-Komplexe dar, deren Zusammensetzung den folgenden Formeln entspricht: (Pyridin)$Hg(SCN)_2$, $(Chinolin)_2$-$Hg(SCN)_4$ und $(Anilin)_2Hg(SCN)_2$.

L. Rosenthaler[7] schied mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid Strychnin und Chinin ab, da aber dieses Reagens gegenüber den anderen Alkaloid-Reagenzien seiner Meinung nach keinen Vorzug besitzt, dehnte er seine Versuche auf die übrigen Alkaloide nicht aus.

Da wir beobachteten, daß $K_2Hg(SCN)_4$ mit einigen Aminen und Purinbasen unlösliche Niederschläge gibt, untersuchten wir das Verhalten des Reagenses systematisch gegen stickstoffhaltige Basen. Folgende Substanzen wurden geprüft:

Purin-Basen (Xanthin, Theophyllin, Theobromin, Guanin, Adenin, Coffein), *Alkaloide der Chinolin-Gruppe* (Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin), *Alkaloide der Isochinolin-Gruppe* (Papaverin, Narcotin, Hydrastin), *Alkaloide der Phenanthren-Gruppe* (Morphin, Codein, Thebain, Colchicin), *Alkaloide der Pyrrolidin- und Piperidin-Gruppe* (Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin, Cocain, Homatropin), *Alkaloide der Pyridin-Gruppe* (Coniin, Arecolin, Piperin), Nicotin, Physostigmin, Pilocarpin, Strychnin, Brucin, Aconitin. *Quaternäre Ammonium-Basen* (Acetylcholin, Neurinbromat, Cholinchlorat, Betain), *Tertiäre Amine*

(Dimethylanilin, Trimethylamin, Novocain, Kreatin, Kreatinin), *Sekundäre Amine* (Diäthylamin, Methylanilin, Adrenalin), *Primäre Amine* (Anilin, Orthotoluidin, Paratoluidin, Äthylamin), Histidinchlorhydrat, Acetanilid, Glykokoll, Alanin, Guanidin, Arginin, Carbamid, Antipyrin, Pyramidon, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Spartein.

Das Verhalten dieser Alkaloide und Amine gegenüber Kaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid wurde qualitativ geprüft, außerdem stellten wir die quantitative Zusammensetzung der entstandenen Niederschläge fest und untersuchten schließlich, inwieweit sich das Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung jener Alkaloide eignet, die mit dem Reagens einen unlöslichen Niederschlag erzeugen.

Von der maßanalytischen Bestimmung waren Vorteile gegenüber der ähnlichen Methode von P. Duquenois und Mlle. Faller[8] zu erwarten, die darin besteht, daß man die Alkaloide bzw. Amine mit Reinecke-Salz fällt und die Niederschläge wägt. Dieses Verfahren ist ziemlich umständlich und langwierig, da die Reineckate sich nur unter Eiskühlung abscheiden lassen, erst nach einigen Stunden oder sogar nach einigen Tagen filtriert werden können und überdies schon bei 70° C zerfallen, so daß man die Substanzen bei Zimmertemperatur trocknen muß. Außerdem besitzen die Reineckate individuell verschiedene Löslichkeiten, so daß man jedes Reineckat auf besondere Weise auswaschen muß.

Qualitative Untersuchungen.

Die Substanzen kamen in 4 verschiedenen Konzentrationen, nämlich in 1,25-, 0,5-, 0,25- und 0,1prozentigen Lösungen zur Untersuchung. Die entstandenen Niederschläge wurden in bezug auf ihre Löslichkeit im Überschusse des Reagenses, ferner in Wasser, Weingeist und Äther untersucht.

Zur Herstellung der Lösung des Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanids zerrieb man 21,6 g gelbes Quecksilber(II)-oxyd mit der Lösung von 39 g Kaliumsulfocyanid in 200 g Wasser zu einem Brei, brachte diesen in einen 1000 ml-Meßzylinder und fügte solange verdünnte Salpetersäure zu, bis das Mercurioxyd beinahe vollkommen gelöst war. Dann wurde die Lösung auf 1000 ml verdünnt. Man kontrollierte zeitweise die Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier, denn das Medium muß ein wenig alkalisch bleiben.

Die Resultate der qualitativen Untersuchungen sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Die qualitativen Prüfungen ließen es als aussichtsreich erscheinen, die Purin-Basen, die Alkaloide der Chinolin-Gruppe, die Alkaloide unbekannter Struktur und die heterocyklischen Basen quantitativ zu bestimmen.

Herstellung und nähere Untersuchung einiger komplexer Verbindungen.

Der Chinolin-Komplex wird auf folgende Weise hergestellt: 5 Tropfen Chinolin werden in 1 ml Weingeist gelöst und mit Wasser so weit

Tabelle 1.

		reichlicher, gut filtrierbarer Niederschlag	löslicher, klebriger Niederschlag	kein Niederschlag
Purinbasen	Xanthin	+		
	Theophyllin	+		
	Theobromin	+		
	Guanin	+		
	Adenin	+		
	Coffein			+
Alkaloide der Chinolin-Gruppe	Chinin	+		
	Cinchonin	+		
	Chinidin	+		
	Cinchonidin	+		
Alkaloide der Isochinolin-Gruppe	Papaverin		+	
	Narcotin		+	
	Hydrastin		+	
Alkaloide der Phenanthren-Gruppe	Morphin		+	
	Codein		+	
	Thebain		+	
	Colchicin		+	
Alkaloide der Pyrrolidin- und Piperidin-Gruppe	Atropin		+	
	Hyoscyamin		+	
	Scopolamin		+	
	Cocain		+	
	Homatropin		+	
Alkaloide der Pyridin-Gruppe	Coniin		+	
	Arecolin			+
	Piperin			+
Nicotin			+	
Physostigmin			+	
Pilocarpin			+	
Strychnin		+		
Brucin		+		
Aconitin		+		
Quaternäre Ammonium-Basen	Acetylcholin			+
	Neurinbromat			+
	Cholinchlorat			+
	Betain			+
Tertiäre Amine	Dimethylanilin	+		
	Trimethylamin			+
	Novocain			+
	Kreatin		+	
	Kreatinin		+	
Sekundäre Amine	Diäthylamin	+		
	Methylanilin		+	
	Adrenalin			+

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

		reichlicher, gut filtrierbarer Niederschlag	löslicher, klebriger Niederschlag	kein Niederschlag
Primäre Amine	Anilin		+	
	Orthotoluidin	+		
	Paratoluidin		+	
	Äthylamin	+		
Histidinchlorhydrat		+		
Acetanilid			+	
Glykokoll			+	
Alanin			+	
Guanidin		+		
Arginin			+	
Carbamid		+		
Antipyrin			+	
Pyridin			+	
Chinolin		+		
Isichinolin			+	
Spartein			+	

verdünnt, daß die Lösung sich noch nicht trübt. Nun gibt man das Reagens hinzu, die Lösung wird milchartig und scheidet bei energischem Schütteln nach 2 min farblose, schimmernde Krystalle in großer Menge ab. Der Niederschlag wird mit kaltem Weingeist ausgewaschen, aus heißem Weingeist dreimal nacheinander umkrystallisiert und über Calciumchlorid getrocknet.

Zur Analyse löste man die vollständig trockene Verbindung in Weingeist. Die Lösung gibt mit Kaliumhydroxyd einen gelben Niederschlag von Mercurioxyd, Schwefelwasserstoff scheidet aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Quecksilber(II)-sulfid ab; Rhodan ist mit Eisen(III)-chlorid festzustellen, Kalium aber konnten wir in dem Komplex-Salz nicht nachweisen.

Das Chinolinkomplex ist eine ziemlich unbeständige Verbindung.

Quantitative Analyse: Zur Quecksilberbestimmung löste man etwa 0,30 g des Chinolinkomplexes in Weingeist, fällte mit Überschuß an Kalilauge das Quecksilber (II)-oxyd, löste dieses in Kaliumcyanidlösung und schied das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Quecksilber(II)-sulfid ab. Um eine Auflösung des Quecksilbersulfides in dem gleichzeitig entstehenden Kaliumsulfid zu verhindern, versetzte man die Lösung mit Ammoniumacetat. Der Niederschlag wird durch ein G/4-Glasfilter filtriert, mit heißem Wasser, heißer Salzsäure und mit Weingeist ausgewaschen und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2802, 0,3104 g Substanz gaben 0,1134, 0,1256 g HgS, entsprechend 34,89, 34,88% Hg.

Zur Bestimmung des Rhodans wurden 0,3374 g des Chinolinkomplexes in Weingeist gelöst, das Quecksilber wurde mit Kalilauge abgeschieden, der Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser solange gewaschen, bis die abtropfende Lösung mit Eisen(III)-chlorid nicht mehr reagierte. Nun wird das rhodanhaltige Filtrat mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und nach Volhards Methode titriert.

Man verbrauchte 11,70, 11,75 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, entsprechend 20,14, 20,23% SCN.

Zur Kontrolle bestimmten wir außerdem den Schwefelgehalt nach Eschka durch Wägung als Bariumsulfat.

0,5020, 0,5073 g Substanz gaben 0,4159, 0,4193 g $BaSO_4$, entsprechend 11,38, 11,50% S.

Die Analysenergebnisse bestätigen die schon von Grossmann und Hünseler gefundene Formel:

$$(C_9H_7N)_2Hg(SCN)_2$$

	Hg	SCN	S
Berechnet %	34,90	20,17	11,41
Gefunden %	34,89, 34,88	20,23, 20,14	11,38, 11,50

Grossmann und Hünseler gingen bei der Herstellung ihrer Verbindung von Quecksilber(II)-rhodanid aus. Ihre Arbeitsweise ist viel komplizierter als die unsere.

Mit den freien Purinbasen (Theobromin, Theophyllin) reagiert $K_2Hg(SCN)_4$ nicht, sie müssen zuerst in ihre Natriumsalze umgewandelt werden.

Die entstandenen Verbindungen enthalten weder Kalium, noch Rhodan, wir konnten in ihnen nur Theobromin und Quecksilber, bzw. Theophyllin und Quecksilber nachweisen. Diese Substanzen sind also keine Komplexe, sondern Mercurisalze.

Da das Chinolin als freie Base mit Kaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid behandelt wurde, die Purinbasen aber in Form ihrer Natriumsalze, so ist die Ursache ihres abweichenden Verhaltens leicht zu verstehen.

Die quantitative Untersuchung der Theobrominverbindung gab die folgenden Werte für Quecksilber:

0,3192, 0,3230 g Substanz lieferten 0,1329, 0,1346 g HgS, entsprechend 35,90, 35,93% Hg.

Wenn man annimmt, das 2 Moleküle des Theobromins durch 1 Atom des Quecksilbers gebunden werden, gelangt man zu der Formel:

$$(C_7H_7O_2N_4)_2Hg,$$

deren Quecksilbergehalt sich zu 35,91% berechnet. Der Wert stimmt mit den von uns gefundenen Zahlen sehr gut überein.

In den Alkaloid-Komplexen (Strychnin, Brucin) haben wir neben den Alkaloiden noch Quecksilber und Rhodan gefunden.

Der Strychninkomplex wurde in einem Gemisch von heißer Salzsäure und Weingeist gelöst und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt.

0,1940, 0,1898 g Substanz gaben 0,1045, 0,1018 g HgS, entsprechend 18,22, 18,21% Hg.

Zur Bestimmung des Rhodans wurde die Verbindung mit Kalilauge zersetzt, der Niederschlag filtriert, das rhodanhaltige Filtrat mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und nach Volhards Methode titriert.

0,2182 g Substanz verbrauchten 15,806, 15,809 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, entsprechend 21,010, 21,015% SCN.

Die freie Strychninbase ist in Wasser unlöslich, zur Herstellung des Komplexes wurde deshalb Strychninnitrat verwendet.

Nach diesen Untersuchungen muß die Reaktion in folgender Art ablaufen:

$$(\text{Strychnin.HNO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Hg(SCN)}_4 = (\text{Strychnin})_2\text{H}_2\text{Hg(SCN)}_4 + 2\ \text{KNO}_3$$

Die Analysenergebnisse stimmen, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, bestens auf die Formel

$$(\text{Strychnin})_2\text{H}_2\text{Hg(SCN)}_4.$$

	Hg	SCN
Berechnet %	18,185	21,06
Gefunden %	18,22, 18,21	21,01, 21,015

Das Chinidinsulfat reagiert mit dem Reagens auf die gleiche Art. Die entstandene Verbindung entspricht also der Formel:

$$(\text{Chinidin})_2\text{H}_2\text{Hg(SCN)}_4.$$

Die quantitative Analyse ergab:

Quecksilberbestimmung:

0,10 g Substanz gaben 0,0215, 0,0214 g HgS, entsprechend 18,53, 18,49% Hg

Rhodangehalt:

0,21 g Substanz verbrauchten 15,5, 15,5 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, entsprechend 21,41, 21,41% SCN.

Vergleich der gefundenen und berechneten Werte:

	Hg	SCN
Berechnet %	18,52	21,45
Gefunden %	18,53, 18,49	21,41, 21,41

Praktische Anwendung des Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanids zur maßanalytischen Wertbestimmung von Alkaloiden, Aminen und Purinbasen.

Das Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid besitzt die interessante Eigenschaft, daß in ihm nur die an Kalium gebundenen 2 Rhodangruppen titrierbar sind, also nur die Hälfte des ganzen Rhodangehaltes. Wenn aber das Reagens mit Kalilauge zersetzt und das Quecksilber als Mercurioxyd gefällt wird, bekommt man in dem Filtrat das gesamte Rhodan.

Auf Grund dieser Eigenschaft des Reagenses kann man Alkaloide (Strychnin, Chinidin), Purinbasen (Theobromin, Theophyllin) und heterocyklische Basen (Chinolin) auf verschiedene Art mit Dikaliummercuritetrarhodanid bestimmen.

Chinolin bildet, wie oben angegeben, die Verbindung $(C_9H_7N)_2Hg(SCN)_2$, es vereinigt sich also mit dem nicht titrierbaren Bestandteil des Reagenses, während das titrierbare Rhodan im Überschusse des Reagenses verbleibt, weshalb man beim Zurücktitrieren genau soviel Rhodan findet, wie in dem ursprünglichen, unzersetzten Reagens. Wenn man also den durch das Chinolin gebundenen Rhodangehalt bestimmen

will, muß man das überschüssige Reagens mit Kalilauge zersetzen.

Auf Grund dieser Überlegung beabsichtigen wir eine neue maßanalytische Bestimmung des Chinolins auszuarbeiten.

Die Purinbasen bilden, wie schon erwähnt wurde, keine Komplexverbindung, sondern ein Quecksilber(II)-salz, wobei das bestimmbare Rhodan in äquivalenter Menge frei wird; man findet also im Überschusse des Reagenses mehr Rhodan vor, als in dem ursprünglichen, unzersetzten Reagens. Dieses Verhalten soll zur Ausarbeitung einer Methode für die Bestimmung der Purinbasen verwendet werden.

Die Alkaloide binden den ganzen Rhodangehalt des Reagenses, folglich findet man beim Zurücktitrieren des Reagensüberschusses immer weniger Rhodan vor, als man angewendet hatte. Über diese Art der Alkaloidbestimmung wird im folgenden berichtet.

Maßanalytische Wertbestimmung des Strychninnitrats und Chinidinsulfats mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid.

Strychninnitrat und Chinidinsulfat reagieren mit dem Reagens wie folgt:

$$2\ \text{Strychnin.HNO}_3 + \text{K}_2\text{Hg(SCN)}_4 = 2\ \text{KNO}_3 + (\text{Strychnin})_2\text{H}_2\text{Hg(SCN)}_4$$

Aus dieser Reaktionsgleichung ergibt sich, daß 2 Moleküle des Strychnins 2 titrierbaren Rhodanmolekülen entsprechen, ein Molekül des Alkaloids also einem Rhodan, daher entspricht 1 Mol Strychninnitrat (397,4 g) 1000 ml n Lösung. 1 ml 0,05 n Lösung ist also 0,01987 g Strychninnitrat äquivalent.

Das Prinzip der Bestimmung besteht darin, daß man die Lösung des Alkaloidsalzes mit einer überschüssigen Menge des Reagenses versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Rhodan nach Volhard titriert.

Man verwendet zweckmäßig 0,05 n Lösungen von $\text{K}_2\text{Hg(SCN)}_4$, AgNO_3 und NH_4SCN. Die Einwagen sollen 0,25—0,35 g Strychninnitrat enthalten.

Arbeitsvorschrift: Die Probe wird in einem 50 ml Meßkolben in 20 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Zu der abgekühlten Lösung fügt man eine überschüssige Menge (25 ml 0,05 n Lösung) des Reagenses und ergänzt die Lösung mit Wasser bis zur Marke. Man filtriert, versetzt einen aliquoten Teil (25 ml) des Filtrats mit 20 ml 0,05 n Silbernitratlösung, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und titriert den Überschuß des Silbernitrats in Gegenwart von Eisen(III)-salz als Indikator mit 0,05 n Ammoniumrhodanidlösung zurück.

Berechnung:

$$X = a - (b - c \cdot 2) \cdot f$$

wo X = g Alkaloid, a = ml 0,05 n $\text{K}_2\text{Hg(SCN)}_4$-Lösung, b = ml 0,05 n AgNO_3-Lösung, c = ml 0,05 n NH_4SCN-Lösung.

Die maßanalytische Wertbestimmung des Chinidinsulfats geschieht auf die gleiche Weise. Alkaloid und Reagens bilden hier die komplexe

Verbindung $(Chinidin)_2H_2Hg(SCN)_4$, die ebenso wie der Strychninkomplex 2 titrierbare und 2 untitrierbare Rhodanbestandteile enthält. Es entspricht also ein Molekül des Chinidins 1000 ml n Lösung, oder 1 ml 0,05 n Lösung entspricht 0,019562 g Chinidinsulfat.

Maßanalytische Wertbestimmung des Strychninnitrats und Chinidinsulfats nach dem IV. Ungarischen Arzneibuch.

Nach dem IV. Ungarischen Arzneibuch werden Strychninnitrat und Chinidinsulfat acidimetrisch bestimmt, indem man die durch das Alkaloid gebundene Säure mißt und aus der Säuremenge auf den Prozentwert des Alkaloids schließt.

0,392 g Chinidinsulfat werden in einem 50 ml-Meßkolben in 20 ml kohlendioxidfreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird nach dem Abkühlen mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff vermengt und in Gegenwart von 1 ml Phenolphthaleinlösung mit 0,1 n Natronlauge titriert. Faktor = 0,039126.

Wir haben nach dieser Methode bei 2 Parallelbestimmungen Fehler von +4,7% gefunden.

Zur Bestimmung des Strychnins löst man 0,4 g des Nitrats durch vorsichtiges Erwärmen in einem Gemisch von 10 ml Weingeist und 5 ml Chloroform. Die Lösung wird dann in Gegenwart von Phenolphthalein mit 0,1 n Natronlauge bis zur bleibenden roten Farbe titriert. Es ist zu bemerken, daß sich 0,40 g des Alkaloidsalzes in der vorgeschriebenen Menge des Weingeistes und Chloroforms nicht lösen, sondern nur in der doppelten Menge des angegebenen Lösungsmittels. Parallelbestimmungen ergaben, daß sich bei diesem Alkaloid zwar kein so großer Unterschied zwischen der eingewogenen und gefundenen Menge zeigt, wie bei dem Chinidinsulfat, jedoch beträgt die Abweichung noch immer + 3,7%.

Die Tab. 2 und 3 enthalten die Ergebnisse unserer Bestimmungen von Strychninnitrat und Chinidinsulfat nach der Quecksilber(II)-rhodanidmethode.

Tabelle 2.

Strychninnitrat eingewogen	ml 0,05n NH_4SCN-Lösung	Durch das Alkaloid gebund. SCN in ml	Gefundenes Strychninnitrat	Unterschied zwischen dem angewandten und gefundenen Alkaloid
0,2500 g	13,79	12,58	0,24996	—0,04%
0,2700 g	14,30	13,60	0,27023	+0,10%
0,3125 g	15,36	15,72	0,31235	—0,07%
0,3476 g	16,25	17,49	0,24752	—0,03%

Tabelle 3.

Chinidinsulfat eingewogen	ml 0,05n NH_4SCN-Lösung	Durch das Alkaloid gebund. SCN in ml	Gefundenes Chinidinsulfat	Unterschied zwischen dem angewandten und gefundenen Alkaloid
0,1500 g	11,30	7,60	0,14865	—0,93%
0,2000 g	12,61	10,22	0,19992	—0,05%
0,2500 g	13,84	12,78	0,24804	—0,80%
0,3000 g	15,16	15,32	0,29968	—0,13%

Die Ergebnisse sind also sehr befriedigend. Zu beachten ist, daß die Meßlösungen und das Verdünnungswasser CO_2-frei sein sollen. Bei Anfertigung der Meßlösungen soll auch carbonatfreies Wasser verwendet werden. Zur Abmessung der 0,05 n Komplexsalzlösung, und der 0,05 n Silbernitratlösung dienten Büretten mit 0,05 ml-Einteilung.

Ein Vorteil unserer Bestimmung gegenüber der Bestimmung nach dem IV. Ungarischen Arzneibuch ist, daß wir nicht die gebundene Säure, sondern das Alkaloid selbst titrieren; wahrscheinlich ergibt das Verfahren aus diesem Grunde bessere Resultate.

Zusammenfassung.

Die Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Niederschläge, die bei der Umsetzung von Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid mit organischen Basen (Alkaloiden, Aminen, Purinbasen und stickstoffhaltigen heterocyklischen Basen) entstehen. Im Falle von Alkaloiden und stickstoffhaltigen heterocyklischen Basen sind die Niederschläge komplexe Verbindungen, im Falle der Purinbasen Mercurisalze. Einige Niederschläge sind in Wasser und im Überschuß des Reagenses unlöslich, sie eignen sich daher zur quantitativen Bestimmung der Basen. Es werden Bestimmungsverfahren für Strychninnitrat und Chinidinsulfat beschrieben, die darauf beruhen, daß man die Alkaloidlösung mit einem Überschuß an Dikaliumquecksilber(II)-rhodanidlösung fällt und das in Lösung verbliebene Rhodan-Ion argentometrisch bestimmt.

Literatur.

[1] Z. anorg. Chem. **27**, 284 (1901). — [2] J. prakt. Chem. **30**, 61. — [3] Z. anorg. Chem. **37**, 413 (1903). — [4] Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **1923**, 76. — [5] Mikrochem. **15**, 288 (1934); durch Chem. Zbl. **105**, II, 3798 (1934). — [6] Z. anorg. Chem. **46**, 361 (1905). — [7] Mikrochem. **2**, 121 (1924); durch Chem. Zbl. **95**, II, 2540 (1924). — [8] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **6**, 998 (1939).

Prof. Dr. Dénes Köszegi,
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität, Szeged, Dóm tér (Ungarn).

Kurze Mitteilung.

Die Pandienzahl zur Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren.

Von
J. D. von Mikusch.

(Eingegangen am 7. März 1950.)

Zur quantitativen Bestimmung der konjugiert-ungesättigten Bestandteile in Fetten und Ölen wurde vor 14 Jahren eine auf der Addition nach Diels und Alder beruhende Analysenmethode von Kaufmann und Baltes[1] eingeführt. Im gleichen Jahr schlugen auch Ellis und Jones[2] eine ähnliche Methode vor. Beide Verfahren verwenden Maleinsäureanhydrid als dienophiles Additionsmittel. Die von den erstgenannten Autoren vorgeschlagene Bezeichnung „Dienzahl" für die dabei gemessene Konstante ist in der Fettchemie inzwischen zu einem geläufigen Begriff geworden. Sie gibt in Anlehnung an die gebräuchliche Jodzahl die Menge Jod an, die dem von 100 Teilen Substanz angelagerten Maleinsäureanhydrid äquivalent ist.

Da alle bisher untersuchten konjugiert-ungesättigten Fettsäuren oder deren Ester die theoretische Menge an Maleinsäureanhydrid anlagerten, hielt man die Dienzahl für ein zuverlässiges Maß des in einem Fettkörper vorhandenen Anteils an konjugiert-ungesättigten Komponenten. Soweit es sich um natürliche konjugiert-ungesättigte Öle, wie Holz- und Oiticicaöl, handelt, konnte diese Auffassung durch andere inzwischen vorgeschlagene Methoden[3], insbesondere auch durch die vor etwa 10 Jahren in die Fettchemie eingeführte spektrophotometrische Bestimmung der verschiedenen konjugierten Systeme, wie Dien, Trien, Tetraen usw.[4], bestätigt werden.

Anders lag die Sache bei den neuerdings durch Verschiebung der Doppelbindungen von natürlichen Fettsäuren wie Linol- und Linolensäure hergestellten, künstlich konjugierten Ölen. Bei diesen, wie auch bei dem durch Dehydratisierung von Ricinusöl gewonnenen Ricinenöl, zeigten sich Diskrepanzen zwischen den aus der Dienzahl einerseits und aus jodometrischen oder spektrometrischen Daten andererseits abgeleiteten Anteilen an Konjugation, für die bislang keine Erklärung gegeben werden konnte.

---

[1] Fette und Seifen **43**, 93 (1936).
[2] Analyst **61**, 812 (1936).
[3] v. Mikusch, J. D. u. Frazier: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 109 (1943).
[4] Kass in Mattiello: Prot. and Dec. Coatings IV, 362ff. New York 1944.

Theoretische Überlegungen und Studien am Stuart-Modell führten zur Vermutung, daß sterische Gründe für eine ungenügende Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an gewisse konjugiert-ungesättigte Isomere verantwortlich sind, ja daß beispielsweise eine cis-cis-konjugierte aliphatische Kette wahrscheinlich überhaupt nicht zur Diensynthese befähigt ist, wenn nicht eine Umlagerung von einer oder beiden cis-Doppelbindungen in die trans-Lage vorhergeht. Ein konjugiertes Paar von cis-Doppelbindungen läßt sich ohne grobe Verzerrung überhaupt nicht in die zur Aufnahme (in 1:4-Stellung) eines dienophilen Moleküls geeignete Halbringlage bringen. Auch beim cis-trans- bzw. beim trans-cis-Isomeren treten hierbei Spannungen auf und nur bei der trans-trans-Verbindung ist eine völlig ungehemmte Dienanlagerung nach Diels und Alder zu erwarten.

Haben die Doppelbindungen der natürlichen Linolsäure die cis-Struktur, so werden bei ihrer Konjugierung vorwiegend cis-cis- und cis-trans-Isomere auftreten. Während die bisher untersuchten hochschmelzenden 9,11- und 10,12-Octadecadiensäuren auf Grund ihrer Herstellungsweise als trans-trans-Isomere zu betrachten sind und tatsächlich theoretische Dienzahlen gezeigt haben, sollten demnach bei der Konjugierung von Linolsäure (unter Vermeidung von gleichzeitiger Elaidinierung) konjugierte Produkte auftreten, die gegen Maleinsäure nur geringe oder keine Aktivität aufweisen.

Tatsächlich ließ sich aus dem durch Alkali-Isomerisation gewonnenen Konjugat von Linolsäure eine Fraktion isolieren, die praktisch keine Dienzahl zeigte, aber auf Grund ihres Verhaltens gegen Halogenlösungen[3] als konjugiert zu betrachten war.

Mit Hilfe eines Zusatzes einer geringen Menge Jod (1 ml einer Lösung von 1 g in 1000 ml Aceton) war es möglich, an dieser Fraktion und an zahlreichen anderen untersuchten Fettsäuren und Ölen, die auf künstlichem Wege konjugiert worden waren, eine den Erwartungen entsprechende Anlagerung von Maleinsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Dienzahlbestimmung nach (1) hervorzurufen. Die so erzielten Werte werden zum Unterschied zu den schon gebräuchlichen Dienzahlen als Pandienzahlen bezeichnet.

Von den zahlreichen ausgeführten Bestimmungen seien hier nur einige herausgegriffen, während die übrigen einer an anderer Stelle erscheinenden, ausführlichen Darstellung vorbehalten bleiben.

Abgesehen von dem Nutzen, den die offenbar auf alle konjugierten Isomeren ansprechende Pandienzahlbestimmung für das Studium von Konjugierungsvorgängen bietet, gibt sie in Kombination mit der üblichen Dienzahlmethode Einblick in die Isomerenverteilung, wie sie selbst die an kostspielige Apparaturen gebundene spektrophotometrische

	Dienzahl	Pandienzahl	Hieraus % Dien
Linolsäurepräparate	2,1—2,6	2,6—2,7	3,0
Ricinelaidinsäure.	0	0	0
10,12-Octadecadiensäure (Smp. 57°)	89,4	89,0	98,4
Holzöl	66,4	66,3	73,3
Dehydratisiertes Ricinusöl	12,3	30,0	33,1
Desgl.: Alkaliisomerisiert (Fettsäuren)*	19,1	51,9	57,3
Alkaliisomerisierte Linolsäure* . .	12,7	81,6	90,2
Fraktion hieraus (Smp. 17°). . . .	2,0	87,8	97,0
Alkaliisomerisierte Linolelaidinsäure*	39,3	66,1	73,0
Tabaksamenöl	2,0	8,7	9,6
Desgl.: Alkaliisomerisiert (Fettsäuren)**	4,1	37,4	41,3
Katalytisch konjugiertes Leinöl (I. L. O.)	26,0	42,3	46,7***

* In Glykollösung bei 200°.
** In wäßriger Lösung unter Druck bei 200°.
*** Spektrophotometrisch 47%.

Methode nicht liefern kann. Das Auffinden von gegenüber Maleinsäureanhydrid trägen Isomeren, die aus Linolsäure in höherem Maße als aus Linolelaidinsäure gebildet werden, stellt einen direkten chemischen Beweis für die cis-Struktur der natürlichen (nicht elaidinierten) Doppelbindung dar.

Dr. J. D. v. Mikusch, Hamburg-Harburg, Pferdeweg 39.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
A. Kurtenacker. R. Lang. L. Acker. A. Eichler. U. Feldmann. F. Meyer-Wildhagen.

Literatur. F. Giesecke: *Grundlagen der Chemie.* Mit praktischen Aufklärungen über Stoffe, die in Gartenbau, Land- und Forstwirtschaft, in Human- und Veterinärmedizin sowie in Biologie, Technik und Haushalt Verwendung finden. Ein Lehrbuch für Hörer und Studierende an Universitäten, Hoch- und Fachschulen. Dritte Auflage. 227 Seiten mit 28 Abbildungen. Trowitzsch-Verlag, Holzminden 1949. Preis DM 6,20.

Das Buch ist für Studierende geschrieben, die Chemie nur am Rande betreiben. Diesem Leserkreis soll auf einfachster Grundlage das Verständnis für das Wesen der Chemie vermittelt werden, insbesondere versucht der Verfasser zu zeigen, wie sich die etwa für den Landwirt oder den Mediziner wichtigen Stoffe (Düngemittel, biologisch wichtige Stoffe) in den Rahmen der Wissenschaft einordnen. Nach einer allgemeinen Einleitung erläutert der Verfasser kurz die wichtigsten Verbindungstypen (Oxyde, Säuren, Basen, Salze), die grundlegenden Gesetze und das periodische System der Elemente. Die chemische Schreibweise und die Nomenklatur der Verbindungen werden eingehend behandelt. Der folgende Abschnitt „Anorganische Chemie" enthält eine kurze Aufzählung der wichtigsten Elemente und einiger Verbindungen, die praktisch von Bedeutung sind. Im Abschnitt „Organische Chemie" werden die Formeln, die Bildung und die Nomenklatur zahlreicher Verbindungstypen bis zu den kompliziert zusammengesetzten biologisch wichtigen Stoffen (Eiweißkörper, Vitamine) angegeben.

Das im Jahre 1943 erstmalig herausgebrachte Werk hat sich als Ergänzung zu den Vorlesungen und als Examensunterlage bewährt.

W. Seith und K. Ruthardt: *Chemische Spektralanalyse.* (Band 1 der Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, begründet von E. Zintl, herausgegeben von R. Brill.) Vierte, verbesserte Auflage. VII, 173 Seiten mit 106 Abbildungen im Text und 1 Tafel. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Preis DM 16,50.

Die ersten beiden Auflagen des vielverwendeten Laboratoriumsbuches von Seith und Ruthardt sind an dieser Stelle besprochen worden[1]. Der im Kriege erschienenen dritten Auflage folgt nun die wieder um einige Aufgaben erweiterte vierte Auflage. Neu aufgenommen sind u. a. die Analyse von Hartmetallwerkzeugen und die Absorptionsspektren

[1] Vgl. diese Z. **114**, 425 (1938); **122**, 419 (1941).

von Gasen. Das in der neuen Auflage zum erstenmal gebrachte Verzeichnis der in der Spektralanalyse vorkommenden Spezialausdrücke in französischer und englicher Sprache wird man sehr begrüßen, da der deutsche Chemiker heute mehr denn je auf die fremdsprachige Literatur angewiesen ist. Die großen Fortschritte, die die Spektralanalyse in den letzten Jahren in England und Amerika gemacht hat, konnten in dem Laboratoriumsbuch noch nicht berücksichtigt werden. In der für den Anfänger in der Spektralanalyse bestimmten Anleitung wird man dies aber kaum als Mangel empfinden, weil es hier nur um das Erlernen der grundlegenden Arbeitsweise geht. Diesen Zweck wird das Werk nach wie vor bestens erfüllen.

F. Löwe: *Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners.* Fünfte, neubearbeitete Auflage. XVI, 323 Seiten mit 125 Abbildungen und 4 Spektraltafeln (Bd. 6 der Technischen Fortschrittsberichte, herausgegeben von B. Rassow). Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1949. Preis geb. DM 12,50; brosch. DM 10,50.

In der vorliegenden fünften Auflage hat das bestbekannte Werk von Löwe eine weitgehende Neubearbeitung und Erweiterung erfahren[1]. Die neuesten Apparate und Methoden, die vorwiegend in USA und in England entwickelt wurden, werden beschrieben, so z. B. die außerordentlich leistungsfähigen amerikanischen Hohlgitter-Spektrographen, die neuen deutschen und amerikanischen registrierenden Infrarot-Spektralphotometer. Den Messungen im Ultrarot ist ein umfangreicher neuer Abschnitt gewidmet, eingehend wird auch die leitprobenfreie Arbeitsweise in der Spektralanalyse beschrieben. Ferner sei auf die neuen oder stark erweiterten Abschnitte über Colorimetrie mit lichtelektrischen Zellen (Flammenphotometer), über neue Refraktometer usw. verwiesen. Der Umfang des Werkes hat von 242 Seiten in der letzten Auflage auf 323 Seiten in dieser Auflage zugenommen, die Zahl der Abbildungen wurde um mehr als ein Viertel vermehrt. Das Literaturverzeichnis ist sorgfältig bis auf die neueste Zeit ergänzt, sehr willkommen sind auch die im Anhang gebrachten neuen Tabellen für die refraktometrische Praxis. Das Werk von Löwe ist für jeden, der mit optischen Messungen zu tun hat, unentbehrlich.

R. Glocker: *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen* unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. Dritte, erweiterte Auflage. VIII, 440 Seiten mit 349 Abbildungen. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Preis geb. DM 58,—.

Die Materialprüfung mit Röntgenstrahlen liegt meist in der Hand von besonders dazu ausgebildeten Fachleuten. Doch kommt auch der analytische Chemiker mitunter in die Lage, derartige Untersuchungen ausführen oder wenigstens deren Ergebnisse überprüfen zu müssen. Es ist also für den analytischen Chemiker von Bedeutung, sich mit der Materie vertraut zu machen, und dazu kann ihm das vorliegende bekannte und viel gebrauchte Werk warm empfohlen werden. Nach Be-

[1] Besprechung der 4. Auflage vgl. diese Z. **127**, 36 (1944).

schreibung der Erzeugung und Eigenschaften der Röntgenstrahlen werden die verschiedenen Arten der Anwendung zur Untersuchung von Werkstoffen, insbesondere von metallischen, behandelt, also die Grobstrukturuntersuchung, die Spektralanalyse und die Feinstrukturuntersuchung. Die Grobstrukturuntersuchung gewinnt als zerstörungsfreies Prüfverfahren von fertigen Werkstücken an Bedeutung, sie ist demnach in dieser Auflage des Buches auf Kosten der Spektralanalyse erweitert worden. Den größten Raum in dem Werk nehmen die Feinstrukturuntersuchungen ein, und hier werden u. a. die Untersuchung der Struktur von Legierungen, die Messung elastischer Spannungen und die Feststellung von Krystalltexturen (Fasertexturen, Walztexturen) eingehend behandelt. Die Literatur ist bis in die neueste Zeit berücksichtigt. Die sehr gute Ausstattung des Buches und die klare Wiedergabe der Abbildungen verdienen hervorgehoben zu werden.

W. Kordatzki: *Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe.* Vierte, neubearbeitete Auflage. VIII, 251 Seiten mit 76 Abbildungen. Verlag von Rudolph Müller & Steinicke, München 1949. Preis geb. DM 19,—, kart. 17,—.

Die neue Auflage der bekannten und viel benutzten Einführung berücksichtigt die Entwicklung, die die Methoden der p_H-Messung bis in die Kriegsjahre hinein erfahren haben. Das Buch ist in allen seinen Teilen sorgfältig durchgesehen und ergänzt worden. Die Abschnitte über die Antimonelektrode, die Glaselektrode, über die Potentialmessung der Elektrodensysteme (Kompensationsmethode, Voltmetrische Methode, Automatische Kompensatoren, Röhrenvoltmeter) und andere sind vollständig neu geschrieben, die Zahlentabellen im Anhang sind, wo notwendig, richtiggestellt, außerdem sind neue Tabellen für die Anwendung der Glaselektrode, der Antimonelektrode usw. hinzugekommen. Die Literaturzusammenstellungen sind bis in die Kriegsjahre ergänzt. Gegenüber der letzten Auflage fallen der schönere, raumsparende Druck und die bessere Ausstattung des Buches angenehm auf. Wie bisher wird das Taschenbuch auch weiterhin allen, die mit der p_H-Messung zu tun haben, ein zuverlässiger Ratgeber sein[1].

A. Kurtenacker.

Bemerkungen über die Definition der Säuren und der Basen machen G. Charlot, S. Lacroix und J. P. Wolff[2]. Nach G. N. Lewis[3] unterscheidet man 2 Typen von Reaktionen, 1. Redoxreaktionen, die auf dem Austausch von 1 oder mehreren Elektronen beruhen, und 2. Reaktionen, die durch ein Elektronenpaar bewirkt werden, indem ein Donator mittels eines einsamen Elektronenpaares an einen Akzeptor, der eine

[1] Besprechungen der früheren Auflagen vgl. diese Z. **96**, 116 (1934); **107**, 42 (1936); **118**, 104 (1939/40).

[2] Analytica Chimica Acta **3**, 285 (1949).

[3] Valence and Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Company, New York 1923; J. Franklin Inst. **226**, 293 (1938); G. N. Lewis und Bigeleisen, J. Amer Chem. Soc. **65**, 1144 (1943).

Lücke in seiner Elektronenhülle aufweist, gebunden wird. Lewis schlug vor, den Akzeptor des Elektronenpaares als Säure und dessen Donator als Base zu bezeichnen. Diese im allgemeinen sehr gut brauchbaren Definitionen von Säuren und Basen stoßen im besonderen, gerade in den für die analytische Chemie wichtigen Fällen auf unüberwindlich scheinende Schwierigkeiten. Es ist z. B. nicht möglich, die Stärke von Säuren und Basen eindeutig zu erklären und eine einzige Liste der Säuren und Basen, nach ihrer Stärke geordnet, aufzustellen.

Die Verfasser schlagen deshalb eine Definition allgemeiner Art vor, die sich auf den Austausch von „Teilchen" (Elektronen, Protonen, Ionen, Molekülen) im Laufe der Reaktionen gründet. Man erhält auf diese Weise ebenso viele Reaktionstypen, als es Teilchen gibt.

Wenn das ausgetauschte Teilchen ein Proton ist, spricht man nach der Brönstedschen[1] Theorie von einer Säure-Base-Reaktion. Der Donator des Protons ist eine Säure, der Akzeptor eine Base. Ähnlich verallgemeinern die Verfasser die Definition der Komplexe. Diese sind Verbindungen in Lösung, ob nun Ionen oder Moleküle, wie z. B. $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$. Die Säuren sind Komplexe des Protons. Die Bezeichnung „Salze" soll den Verbindungen im festen Zustande vorbehalten bleiben.

R. Lang

Die p_H-Messung mit Hilfe von Indikatorpapier liefert nach I. H. Förch[2] nur deswegen ungenaue Ergebnisse, weil einmal das Papier als solches sauer reagiert und zum anderen beim Eintauchen des Indikatorpapiers in die zu prüfende Flüssigkeit der Farbstoff teilweise in Lösung geht, so daß dann der Vergleich mit der Farbskala unsicher wird. Er empfiehlt daher, ein Reagensglas mit der zu untersuchenden Lösung etwa 2 cm hoch zu füllen und einen Streifen Indikatorpapier von gleicher Länge einzulegen. Nach kurzem Umschütteln wird bei Schräghalten des Glases, wobei das Indikatorpapier an der vom Beschauer abgewandten Seite des Glases anliegen soll, mit der Farbskala verglichen. L. Acker.

Eine einfache Vorrichtung zur Kontrolle der Schwingungen der Waage bei Halbmikrowägungen wird von J. T. Stock und M. A. Fill[3] angegeben. Gute analytische Waagen lassen nach der Schwingungsmethode eine Genauigkeit von 0,01 bis 0,02 mg erreichen. Diese Genauigkeit ist für Halbmikrowägungen zu fordern. Um die Waage in Schwingungen zu versetzen, die leicht so reguliert werden können, daß sich die Amplitude über die ganze Zeigerskala erstreckt, wird empfohlen, die Arretierung der Waage vorsichtig zu lösen und mittels der in Abb. 1 skizzierten

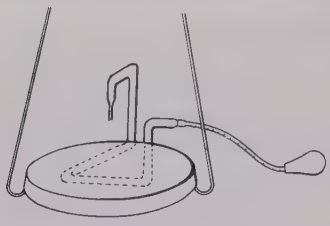


Abb. 1

[1] Brönsted, J. N.: Rec. trav. chim. **42**, 718 (1923); Z. phys. Chem. **169** A, 52, 361 (1934); J. phys. Chem. **30**, 377 (1936).

[2] Chem. Weekbl. **45**, 190 (1949).

[3] Metallurgia (Manchr.) **40**, 232 (1949).

Vorrichtung durch Druck auf den Gummiball leichte Luftstöße auf die rechte Waagschale auszuüben. Der Luftstrom tritt aus einem Glasrohr mit senkrecht nach unten gerichteter 1 mm weiter Spitze. Die Vorrichtung ist so angeordnet, daß sie nirgends an die Waagschale anstößt. Um die Waage auch bei geschlossenem Gehäuse in Schwingungen versetzen zu können, muß die Luftleitung durch den durchbohrten Gehäuserahmen geführt werden[1]. R. Lang.

Eine vollständig aus Glas bestehende Filtrationsapparatur für Versuche mit Spuren von radioaktiven Substanzen beschreibt J. Sacks[2]. Das neue Gerät ist der bekannten Filtrationsapparatur von Gooch nachgebildet. An Stelle der Gummiverbindungen, die leicht radioaktiv verseucht werden, treten Glasschliffe. Der Glassintertiegel ist in der oberen Hälfte so weit verbreitert, daß er das Geiger-Müller-Zählrohr aufnehmen kann. Die Entfernung von etwa 15 mm zwischen Tiegelboden und dem Fenster des Zählers ist unwesentlich bei stark aktiven β-Strahlern, wie z. B. P^{32}, für das der Apparat im Besonderen gedacht ist. Bei schwacher Radioaktivität, wie sie die β-Strahler C^{14} oder S^{35} zeigen, wird das Zählvermögen durch Absorption in der Luft stark herabgesetzt. Um solche Isotopen auszuzählen, wird eine Apparatur nach W. Bernstein und R. Ballentine[3] empfohlen, bei der die volle Länge des Gooch-Tiegels als fensterlose Zählkammer dient.

Für richtiges Auszählen ist es wichtig, daß der Niederschlag auf dem Filterboden gleichmäßig verteilt ist. Deswegen ist dem Kriechen der Niederschläge entgegenzuwirken, was bei Ammoniumphosphormolybdat durch Waschen zuerst mit 5%iger Ammoniumnitratlösung und dann mit einer 0,1%igen Lösung von Aerosol MA in 5%igem Ammoniumnitrat erreicht wurde. Im Anschluß an die Zählung der β-Teilchen wird das Ammoniumphosphormolybdat auf dem Glasfilter in NaOH-Lösung gelöst und die Lösung in einen Meßkolben gesaugt. Aliquote Teile der Lösung dienen zur colorimetrischen Bestimmung des Phosphors. Die Bestimmung der Radioaktivität des blank gewaschenen Filters kann zur Kontrolle der Vollständigkeit der Auflösung des Niederschlages dienen. R. Lang.

Das Trocknen und Veraschen feuchter, sogenannter „aschefreier" Filter (Marke Rotband, Durieux N. III) hat Cl. Duval[4] mittels der Thermowaage von Chevenard[5] verfolgt. Nach des Verf. Feststellungen entweicht bis 75° die Feuchtigkeit. Das Konstitutionswasser der Cellulose geht zwischen 180° und 410° weg und zwischen 410° und 675° verbrennt der verbliebene Kohlenstoff, wobei bei 610° eine Verlangsamung dieses Vorgangs eintritt. Der Veraschungsrückstand war vollkommen weiß und wog 0,3 mg. A. Eichler.

Asbestfilter in Gooch-Tiegeln geben nach Cl. Duval[6] Anlaß zu systematischen Fehlern. Duval untersuchte deshalb das Verhalten der

[1] Ähnliche Vorrichtungen hat man schon vor langer Zeit an empfindlichen analytischen Waagen angebracht (D. Refer.).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 876 (1949).

[3] Rev. Sci. Instruments **20**, 347 (1949).

[4] Analytica Chimica Acta **2**, 92 (1948).

[5] Duval, Cl.: Analytica Chimica Acta **1**, 341 (1947).

[6] Analytica Chimica Acta **3**, 163 (1949).

wie üblich beschickten Tiegel beim Erhitzen und stellte fest, daß das adsorbierte Wasser bis 60° verschwindet, dann bleibt das Gewicht bis 283° genau konstant. Bei stärkerem Erhitzen findet stufenweise Wasserabspaltung statt, die bei 879° noch nicht beendet ist. Daraus folgt, daß man mit Asbest versehene Gooch-Tiegel nur bis zu einer Temperatur von 283° verwenden soll. Ursula Feldmann.

Einige Verbesserungen an Laboratoriumshilfsgeräten für mikrochemische Arbeiten beschreibt H. Malissa[1]. Bei seinem *Sublimationsapparat* ist in ein weites, reagensglasartiges Gefäß mittels Schliff ein weites Kühlgefäß eingesetzt, dessen Zulaufsrohr am Austritt einen schirmförmigen Ansatz trägt, wodurch eine gleichmäßige Verteilung des Kühlwassers an der Kühlerwandung gewährleistet wird. An den ⊥-förmig vergrößerten Boden des Kühlgefäßes wird für die Zwecke, bei denen es sich um die Identifikation (statt Präparation) von Stoffen handelt, mittels Wasser, Glycerin oder Vaseline ein Deckgläschen geheftet. Ein am Boden des Mantelgefäßes befindlicher Einsatz trägt die Glasplatte mit der zu sublimierenden Substanz; durch Auflegen einer beliebigen Anzahl von Metallplatten kann der Abstand zwischen der Trägerplatte und dem Kühlerboden variiert werden.

Ein Zusatzgerät zu einem Universalheizkörperstativ[2] stellt ein *Gasheizblock* dar, ähnlich dem von J. Erdos[3] beschriebenen. Das Gerät besteht im wesentlichen aus einem Metallblock und einer Gasheizschlange, deren Enden Planschliffe tragen. Durch deren Verwendung soll sowohl die Verwendung von Gummiverbindungen vermieden als auch die Auswechslung verschiedenartiger Vorsatzstücke erleichtert werden. Vermittels eines Kontaktthermometers kann die Temperatur des Blockes mehrere Stunden innerhalb einiger Grade konstant gehalten werden.

Eine besonders zum Festklemmen von Papier für Tüpfelreaktionen oder zum längeren Festhalten kleinster Geräte geeignete *Pinzette* ist charakterisiert durch die aus Dornfortsätzen bestehenden Spitzen der beiden Schenkel und durch eine Fixiervorrichtung. Hierzu ist der eine Schenkel der Pinzette mit einem durch eine Bohrung im anderen Schenkel gehendes geschlitztes Stäbchen versehen. Ein in den Schlitz einschiebbarer gerippter Keil gestattet ein müheloses Gegeneinanderdrücken der beiden Schenkel. A. Eichler.

Eine Heizbank zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen, z. B. zur Bestimmung des Schmelzpunktes, eutektischer Temperaturen usw., haben L. Kofler und W. Kofler[4] ausgearbeitet. Der Apparat, welcher den Temperaturbereich von 50—260° umfaßt, besteht im wesentlichen aus einem 38 mm breiten und 370 mm langen Metallkörper, der auf der einen Seite elektrisch

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 392 (1949).
[2] Gorbach, G.: Mikrochemie **31**, 117, 120 (1944).
[3] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 385 (1948).
[4] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 374 (1949).

geheizt wird. Durch Anwendung zweier Metalle mit verschiedener Wärmeleitfähigkeit und durch geeignete Formgebung verläuft der Temperaturabfall annähernd linear. Vorgeschaltete Eisenwasserstoff-Widerstände als Stabilisatoren besorgen Konstanthaltung der Stromzufuhr. Die Oberfläche der eigentlichen Heizbank besteht aus verchromtem Messing. Eine an der Vorderseite der Heizbank angebrachte Skala trägt Temperatur„linien", nicht Temperatur„punkte", die jeweils einer bestimmten Temperatur auf der Oberfläche der Heizbank unter Berücksichtigung der Raumtemperatur entsprechen. Durch Prüfung mit geeigneten Testsubstanzen wird die Ablesevorrichtung eingestellt, und die Bestimmung eines Schmelzpunktes auf der angeheizten Bank dauert 1—2 min. Das Instrument ist von den optischen Werken C. Reichert, Wien XVII, Hernalser Hauptstraße 219, zu beziehen. A. Eichler.

Über die kritische Mischungstemperatur zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen berichten R. Fischer und E. Neupauer[1], nachdem R. Fischer und G. Karasek[2] in einer früheren Veröffentlichung mit den Grundzügen der Bestimmung der Mischungstemperatur (MT_k) auf dem Mikroschmelzpunktsapparat von L. Kofler[3] bekannt gemacht haben.

Bei dem mit Mengen von etwa 1 mg arbeitenden Verfahren werden zwei bei Zimmertemperatur nicht mischbare Flüssigkeiten in eine Capillare gefüllt; diese wird zugeschmolzen und in einem Metallobjektträger liegend auf dem Mikroschmelzpunktapparat erhitzt, wobei bei einer bestimmten Temperatur der Meniscus verschwindet und beim Abkühlen wieder erscheint. Da das Wiedererscheinen besser zu erkennen ist als das Verschwinden, wird für diesen kennzeichnenden Punkt auch der Ausdruck „kritische Entmischungstemperatur" vorgeschlagen.

Bei dem Mikroverfahren entfällt eine Abmessung der Komponenten, da die MT_k nur in wenigen Fällen von der Flüssigkeitsmenge abhängt, und es wird immer die Temperatur erhalten, welche bei bestehenden Mischungslücken (vgl. Phenol—Wasser) dem Maximum, besser gesagt der oberen MT_k entspricht. Dies erklärt sich daraus, daß beim Mikroverfahren die Mischung der Komponenten nur in nächster Nähe des Meniscus eintritt. Wenn der Meniscus infolge Gleichwerdens der Brechungsindices von zu prüfender Flüssigkeit und Testsubstanz vor der Erreichung der MT_k verschwindet, also eine MT_k nur vorgetäuscht wird, kann die Erscheinung durch weiteres Erhitzen geklärt werden; in diesem Falle tritt der Meniscus bei weiterem Erhitzen wieder auf. Das Verfahren ist anwendbar zur Identifizierung und Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten sowie zur quantitativen Untersuchung binärer Systeme.

Zur *Identifizierung und Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten* werden außer den in der früheren Veröffentlichung[1] genannten (destilliertes Wasser, Glykol, Paraffinöl) folgende Testsubstanzen aufgeführt: Anilin

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 319 (1949).

[2] Mikrochemie **33**, 316 (1947).

[3] Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische; Innsbruck, Wagners Universitätsverlag 1948; vgl. diese Z. **129**, 298 (1949).

[4] Mikrochemie **33**, 316 (1947).

für aliphatische Kohlenwasserstoffe, Trikresylphosphat für aliphatische Kohlenwasserstoffe und Glykole, Methanol für Naphtene und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ameisensäure für Halogenderivate niedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, Glycerin für Aldehyde und Ketone, Äthylencyanid[1] für Homologe des Benzols und deren Halogenderivate, n-Butylalkohol, außer Phenol, für wäßrige Lösungen anorganischer Stoffe.

Für *ätherische Öle*, welche meist kompliziert zusammengesetzte Gemische bilden, wurde eine als allgemeine Orientierung gedachte Tabelle aufgestellt, derzufolge die MT_k in vielen Fällen als weitere Konstante zur Kennzeichnung dienen kann. Eine weitere Schwierigkeit bei den ätherischen Ölen besteht darin, daß die MT_k meist sehr hoch liegt, oft sogar fast die Zersetzungstemperatur erreicht.

Während *Testsubstanzen für die Reinheitsprüfung bzw. Identifizierung* u. a. für möglichst viele Flüssigkeiten brauchbar sein sollen, müssen solche für die *Prüfung binärer Gemische* vor allem bei einer *kleinen* Änderung der prozentualen Zusammensetzung der Probe eine *große* Änderung der MT_k zeigen. Als Testsubstanzen für anorganische Verbindungen werden Phenol und n-Butylalkohol, für organische Systeme Äthylencyanid, Wasser, Glykol, Acetophenon, Aceton und Paraffinöl genannt; von letzteren hat sich besonders Äthylencyanid bewährt. Es wurden 4 anorganische (Salzsäure—Wasser, Bromwasserstoffsäure—Wasser, Ammoniak—Wasser und Wasserstoffperoxyd—Wasser) und 26 organische Systeme untersucht. Aus den erhaltenen Eichkurven kann der Prozentgehalt der Gemische mit einer mittleren Genauigkeit von 0,5% abgelesen werden. A. Eichler.

Das Pulfrich-Photometer Type Ib/7 wurde von W. R. Domingo, H. J. Timmer, L. E. M. Klaar und J. Berkhout[2] für photoelektrische Messungen umgebaut. Dadurch können Serienmessungen ohne starke Beanspruchung der Augen ausgeführt werden. Von dem ursprünglichen Photometer werden weiter benutzt: Lichtquelle, Küvettenhalter, Diaphragma und Meßtrommel. Vor jedes Diaphragma wird eine Linse von + 15 Dioptrien und ein Spiegelprisma gesetzt, so daß ein Bild von der Öffnung vor dem Küvettenhalter auf der Photozelle erzeugt wird. Prismen und Photozellen werden in einem vor den Küvettenhaltern montierten Kasten untergebracht. In einem unter dem Photometer befestigten Kasten befindet sich die elektrische Einrichtung, die aus Regelwiderstand und einem über diesen als Nullinstrument geschalteten Galvanometer besteht. Durch diese Art der Schaltung werden Schwankungen der Lichtquelle eliminiert. Da die Farbfilter in dem Pulfrich-Photometer für den vorliegenden Fall zu klein waren, wurden sie durch Ilford-Spektrumfilter Nr. 600 + m 609 (37 × 37 mm) ersetzt und vor dem Küvettenhalter befestigt. Ersetzt man die normal als Lichtquelle benutzte Glühbirne durch eine Quecksilberdampflampe, können auch

[1] Empfohlen durch J. Timmermans: Z. physik. Chem. **58**, 129 (1907).
[2] Chem. Weekbl. **48**, 425 (1949).

Fluorescenzmessungen ausgeführt werden. Das neue Photometer ist seit einem Jahr in Gebrauch und hat sich bewährt. F. Meyer-Wildhagen.

Über eine neue Art der Gasanalyse berichtet W. J. Goerham[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Die neue Methode unterscheidet sich von der gewöhnlichen Absorptionsanalyse dadurch, daß bei ihr mehrere hintereinandergeschaltete Gasbüretten benutzt werden, mit deren Hilfe man die einzelnen Gasbestandteile — jeden in einer anderen Bürette — bestimmt. Die einzelnen Büretten sind über Absorptionsröhren miteinander verbunden. In jeder Röhre wird ein anderer Gasbestandteil absorbiert. Die Messung erfolgt durch Vergleich der in gleichen Zeiten durch die verschiedenen Büretten strömenden Gasmengen. Man vergleicht die Steighöhen, die in den Büretten durch eine vom Gas vorangetriebene Seifenlamelle erreicht werden. Die gesamte Apparatur ist in einem tragbaren, handlichen Gestell unterzubringen. Zu einer Leuchtgasanalyse benötigt man nicht mehr als 2—3 min. Über Einzelheiten der Apparatur und ihre Handhabung ist in der Originalarbeit nachzusehen. R. Lang.

Über den gegenwärtigen Stand der Analyse von Gasen mit Hilfe des Massenspektrometers berichtet I. Kistemaker[3]. Bei dieser Methode werden die Gasmoleküle durch Elektronenstoß ionisiert, die entstandenen Gas-Ionen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt, dann durch ein Magnetfeld kreisförmig abgelenkt und schließlich mittels einer geeigneten Vorrichtung aufgefangen. Bei gegebener Beschleunigungsspannung und gegebenem Magnetfeld gelangen nur Gas-Ionen gleicher spezifischer Ladung $\left(\frac{m}{e}\right)$ in den Auffänger und verursachen einen sehr schwachen Ionenstrom (10^{-10} bis 10^{-15} Ampere). Dieser wird verstärkt und registriert. Verändert man Beschleunigungsspannung oder Magnetfeld kontinuierlich, so erhält man der Reihe nach die verstärkten, den einzelnen Gas-Ionenarten entsprechenden Stromstöße. Das Diagramm mit der angewandten Beschleunigungsspannung als Abscisse und dem Ionenstrom als Ordinate bildet das „Massenspektrum". Die auftretenden Maxima des Ionenstromes sind das Maß für die Menge der Gaskomponenten, wenn der Messung die Eichung mit einem bekannten Gemisch der Gaskomponenten zugrunde gelegt wurde. Komplikationen ergeben sich bei der Analyse von organischen Gasen, da diese bei der Ionisierung durch Elektronenstoß aufgespalten werden. Infolgedessen treten im Massenspektrum die Ionisationsströme der Bruchstücke auf. Die komplizierten Spektren sind jedoch unter genau gleichen Bedingungen reproduzierbar. Das Spektrum einer Gasmischung z. B. aus 12 Komponenten ergibt sich aus den Spektren der reinen Komponenten durch lineare Überlagerung. Rechnerisch führt diese Überlagerung auf ein System von Gleichungen, hier 12 Gleichungen mit 12 Unbekannten. Ihre Lösung

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 452 (1948).
[2] J. Soc. Chem. Ind. (London) **59**, 1 (1940); Analyst **72**, 520 (1947).
[3] Analytica Chimica Acta **2**, 522 (1948).

erfolgt praktisch mit Rechenmaschinen. Die Messung mit dem Massenspektrometer und die anschließende Rechnung gestatten, Analysen von komplizierten gasförmigen Kohlenwasserstoffmischungen in dem 10. Teil der Zeit auszuführen wie früher. Die Genauigkeit beträgt etwa 1%. Das Massenspektrometer ist auch besonders geeignet zur Reinheitsprüfung von Gasen. Sauerstoff in Stickstoff kann bis auf 0,001%, Diäthylbenzol in Äthylbenzol bis auf 0,003% bestimmt werden. Auch Ionisations- und Dissoziationsenergien können mit Hilfe des Massenspektrometers bestimmt werden. R. Lang.

J. F. Kinder und R. Wertzler[1] schildern Wirkungsweise und Handhabung des Massenspektrometers besonders in Hinblick auf seine Bedeutung für die Petroleumindustrie. Das Massenspektrometer stellt nach den Ausführungen der Verfasser eine in Anschaffung kostspielige, analytisch jedoch überaus wertvolle Apparatur dar, die komplizierteste Gemische von z. B. 20 und mehr chemisch und physikalisch ähnlichen, u. a. isomeren, Komponenten auf schnellem Wege zu trennen und zu bestimmen gestattet. Beachtlich ist, daß das Gerät überdies mit kleinsten Substanzmengen — 10^{-3} ml Flüssigkeit bzw. 0,2 ml Gas — auskommt. Die Registrierung des Massenspektrums erfolgt photographisch; die rechnerische Auswertung geschieht mittels einer Rechenmaschine in 10 bis 60 [2] min. Die analytischen Leistungen des Geräts sind als vorzüglich zu bezeichnen. An Beispielen werden genannt die Analysen der Mischungen: a) Methan, Äthan, Äthylen, Propan, Propylen; b) Methan, Äthan, Propan, Propylen, n-Butan, Isobutan, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten; c) 1-Penten, 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten. Es versteht sich von selbst, daß ein Gerät dieser Art vor allem in der Erdölproduktion und bei den in diesem Zweig vorkommenden Raffinationsprozessen für Kontroll- wie für Forschungszwecke von Nutzen ist, doch erstreckt sich seine Anwendbarkeit durchaus auch auf andere Verbindungsklassen als auf Kohlenwasserstoffe, so z. B. auf Alkohol-, Aldehyd-, Keton-, Äther-, Mercaptangemische usw. — Die Behandlung und Pflege des Massenspektrometers erfordert, seiner Kompliziertheit und Subtilität gemäß, angemessene Sorgfalt und entsprechend geschultes Personal. Bei Dauergebrauch (wie im geschilderten Fall) war etwa alle 14 Tage eine volle 8-Stunden-Schicht für Überholung und Instandsetzung erforderlich.

Über ähnliche gute Erfahrungen berichten R. C. Taylor, R. A. Brown, W. S. Young und C. E. Headington[3]. Außer Kohlenwasserstoffgemischen wurden hier Gemische folgender Art analysiert: Äthylenoxyd-Äthylen-Kohlendioxyd; Alkyljodide; Kohlenwasserstoffe-Äther-aliphatische Chloride; organische Siliciumverbindungen; Wasser-Äther-Alkohole. Es wurden im allgemeinen nur Gasmengen von unter 0,1 ml benötigt; selbst Mengen von 10^{-4} ml konnten noch analytisch erfaßt werden. Durchschnittliche Fehlergrenze: $< 1\%$. R. Klockmann.

[1] Petrol. Process. **4**, 515 (1949).

[2] Bei 10 Komponenten.

[3] Analytic. Chemistry **20**, 396 (1948); durch Chem. Zbl. (Verl. Chemie) **120**, 735 (1949).

Neue Vorschriften zur quantitativen Analyse durch innere Elektrolyse gibt A. SCHLEICHER[1]. Die innere Elektrolyse fußt auf den Vorgängen im DANIELLschen Element, wobei Zn anodisch in Lösung geht, während Cu oder ein anderes Metall, das edler als Zn ist und das als Ion im Katholyten enthalten ist, praktisch quantitativ auf einer Platinkathode abgeschieden werden kann, wenn das Element kurz geschlossen wird. Hierbei kann als Kathode ein äußeres oder auch inneres Platinnetz des FISCHERschen Doppelnetzes oder das WINKLERsche offene Netz benutzt werden. Als Anode dient eine stabförmige Elektrode aus Zn oder Mg. Anode und Kathode stehen konzentrisch möglichst dicht ineinander und Anolyt (A) und Katholyt (K) werden durch ein Diaphragma (D) getrennt, das aus einer Dialysierhülse von geringer Wandstärke (Nr. 579 der Fa. C. Schleicher u. Schüll, Dassel, Kr. Einbeck) besteht. Im Anodenraum wird verd. Salzsäure (1 : 20) verwendet, im äußeren Kathodenraum (Becherglas) befindet sich die zu elektrolysierende Lösung. Die Elektrolyse wird mit einem FISCHERschen Elektrolysierstativ durchgeführt, wobei der Elektrolyt geheizt werden kann und wobei die Anode mitsamt Anolyt und Diaphragma zur Beschleunigung der Metallabscheidung rotiert. Zur Beobachtung des Abscheidungsvorganges kann ein Amperemeter in den zwischen Anode und Kathode kurzgeschlossenen Stromkreis geschaltet werden. Mit einem im Nebenschluß geschalteten Spannungsmesser kann der Verlauf der Spannung verfolgt werden. Einzelheiten der Anordnung sind aus Abb. 1 zu entnehmen[2]. Die Metalle Cu, Ag und Hg lassen sich gut mit einer Zinkanode abscheiden; für Ni, Co und Pb wird eine Magnesiumelektrode empfohlen.

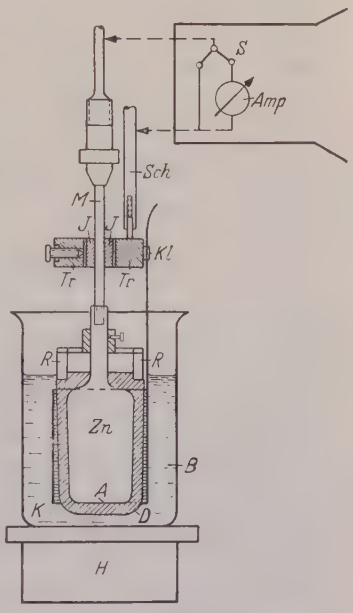


Abb. 1. Apparatur zur Durchführung der inneren Elektrolyse.

Arbeitsvorschriften. Kupferfällung: Die ungefähr 0,2 g Cu enthaltende, auf 150 ml verdünnte Lösung wird mit 1,5 ml Schwefelsäure (1,835) und 0,5 ml Salpetersäure (1,317) versetzt und zum Sieden erhitzt. In das Diaphragma kommt siedende verdünnte Salzsäure (1:20). Die Cu-Lösung wird auf der Heizplatte (H) in der Nähe des Siedepunktes gehalten. Unter mäßiger Drehung der Anode ist die Fällung in 5 min beendet (Prüfung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat). Die Anode wird mit dem Netz aus dem Elektrolyten gehoben, man läßt sie kurz in Waschwasser rotieren, trocknet das Netz und wägt. Genauigkeit — 0,12%.

[1] Z. Erzbergbau **2**, 210 (1949).

[2] Der Apparat wurde seither von A. SCHLEICHER etwas abgeändert [Chem. Ing. Techn. **22**, 11 (1950)].

Nickel und Kobalt: Die Fällung erfolgt aus Essigsäure-Acetatlösung (0,5 m Eisessig + 10 ml m Natriumacetatlösung auf 150 ml Flüssigkeit). Als Anode dient Magnesium in 2 m NH_4Cl-Lösung, die mit 1 ml Salzsäure (1,182) auf je 100 ml angesäuert wird. Man fällt in der Siedehitze. Dauer 10 min, Genauigkeit — 0,19% für Nickel, + 0,24% für Kobalt.

Zinn wird aus einer Lösung von $SnCl_2$ gefällt, die 10 ml Salzsäure (1,182) und 0,3 ml Salpetersäure (1,317) in 150 ml enthält. Anode wie bei Kupferfällung. Dauer 10 min, Genauigkeit — 0,17%.

Blei: Man versetzt die Lösung mit 0,5 ml Schwefelsäure (1,835), verdünnt mit Wasser auf 70 ml, gibt dann 70 ml konz. Ammoniak und 10 ml Essigsäure (1,069) zu und erhitzt bis zur Auflösung des Bleisulfat-Niederschlages. Die Magnesiumanode taucht in siedende Salpetersäure (1:20). Die Bleifällung ist in 5 min vollständig, Genauigkeit + 0,25%.

An weiteren Beispielen (Kupferbestimmung in Kupferkies, Messing, Bronze, Neusilber) wird die praktische Anwendung des Verfahrens erläutert. Als Vorteile der inneren Elektrolyse gegenüber der üblichen Elektrolyse werden besonders Einsparung an Platin und schnelles Arbeiten hervorgehoben. F. Meyer-Wildhagen.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. A. Gehring. A. Eichler. R. Lang. Ursula Feldmann. H. Zellner. A. Trofimow

Literatur. *Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. *Band VIII a. Elemente der achten Hauptgruppe. Edelgase:* Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon und Isotope. XII, 126 Seiten mit 53 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Preis DM 19,60.

Die vorliegende Lieferung zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil mit dem Titel „Edelgase" ist von H. Kahle geschrieben und umfaßt mit 97 Seiten den Hauptteil des Bandes. Die Bearbeitung des zweiten Teiles „Radon und Isotope" hat Berta Karlik übernommen. Im ersten Teil werden vorwiegend die stabilen Edelgase behandelt. Auf die einleitenden Abschnitte über die Probenahme, die Aufbewahrung und Messung der Edelgase folgen die Bestimmungsmethoden für den Gesamtgehalt an Edelgasen in einem Gemisch und dann die Verfahren für die Einzelbehandlung der verschiedenen Edelgase. Das schwerste Edelgas, das Radon, ist nur kurz erwähnt. Seine Bestimmung mit Hilfe der radiometrischen Methoden, die Bestimmung der radioaktiven Reinheit und die Trennungsmethoden nehmen den größten Raum im zweiten Teil des Bandes ein. Den Schluß bilden die Nachweis- und Bestimmungsmethoden der Isotopen Thoron und Aktinon.

Im ganzen handelt es sich bei den Edelgasen um ein Gebiet, das dem durchschnittlichen analytischen Chemiker fernliegt. Um so mehr wird man die zusammenfassende übersichtliche Darstellung der einschlägigen Verfahren durch gründliche Kenner der Materie begrüßen. Die große

Sorgfalt der Bearbeitung ist in diesem Band, ebenso wie in früheren Bänden des Handbuches, dankbar anzuerkennen[1].

R. Fresenius und A. Gehring unter Mitarbeit von O. Fuchs und Marianne Vulpius: *Einführung in die qualitative chemische Analyse.* Vierte Auflage. VIII, 263 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1949. Preis geb. DM 12,50.

Die 1941 erstmalig herausgegebene „Einführung" fand so viel Anklang, daß bereits im folgenden Jahre eine neue Auflage notwendig wurde, in welcher aber schon aus zeitlichen Gründen größere Änderungen nicht vorgenommen werden konnten[2]. Der Krieg und die Nachkriegsverhältnisse erzwangen eine etwa 5jährige Pause bis zum Erscheinen der dritten Auflage, die vollständig neu bearbeitet und erweitert wurde und deren unveränderter Abdruck die vorliegende vierte Auflage ist.

Der Behandlung der Reaktionen der Kationen und Anionen ist nun ein einführender Abschnitt vorangestellt, in welchem die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, das Massenwirkungsgesetz usw. an Hand von einfachen Versuchen erläutert werden und in welchem der Studierende außerdem mit den wichtigsten Säuren, Basen und einigen Salzen, ebenfalls an Hand von Versuchen, bekannt gemacht wird. Im Zusammenhang mit dem im chemischen Laboratorium Fresenius üblichen und bewährten Trennungsgang der Kationen und Anionen wird nun auch auf andere Trennungsmöglichkeiten hingewiesen und dadurch der Überblick des Studierenden bedeutend erweitert. Der umfassende Trennungsgang der Kationen von W. F. Fischer und Mitarbeitern ist ausführlich berücksichtigt. Der steigenden Wichtigkeit der Mikroanalyse ist in einem besonderen IV. Teil der Einführung Rechnung getragen. Es werden ausgewählte Mikroreaktionen (Tüpfelreaktionen und Mikrokrystallfällungen) für Kationen und Anionen angegeben, die Spektralanalyse wird kurz behandelt.

Das Einführungsbuch, das seine Brauchbarkeit bereits unter Beweis gestellt hat, wird sich in der erweiterten und verbesserten Form zweifellos neue Freunde erwerben.

Wilhelm Biltz: *Ausführung qualitativer Analysen.* Zehnte Auflage, besorgt von Werner Fischer. XII, 180 Seiten mit 14 Figuren im Text und 1 Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1949. Preis brosch. DM 8,50.

Prof. Dr. Werner Fischer, der nun schon die zweite Auflage der Ausführung qualitativer Analysen von W. Biltz herausgibt, hat das Werk seines Lehrers bis auf geringfügige Änderungen (z. B. Einführung der neuen Nomenklatur der Verbindungen) unverändert gelassen. Das Buch liegt also in der gewohnten Form vor, und es wird seine Aufgabe, die werdenden Chemiker in die Kunst des Analysierens einzuführen, wie bisher bestens erfüllen[3].

A. Kurtenacker.

[1] Vorhergehende Besprechungen vgl. diese Z. **128**, 86 (1948); **129**, 392 (1949).
[2] Vgl. diese Z. **125**, 290 (1943); **127**, 42 (1944).
[3] Besprechungen früherer Auflagen vgl. diese Z. **52**, 575 (1919); **82**, 87 (1930).

Margot Goehring: *Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.* I. Band der Einleitung in die chemische Analyse von Ludwig Medicus. 25., umgeänderte und verbesserte Auflage (Jubiläums-Ausgabe), 144 Seiten mit 14 Abbildungen. Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage GmbH. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1950. Preis brosch. DM 5,—.

Wenn ein Buch in 25. Auflage erscheint, so erübrigt sich jeder Hinweis auf seinen Wert. Es soll auch weiterhin eine kurze Anleitung zur Durchführung einfacher qualitativer Analysen sein, wobei bewußt erstrebt wird, daß der Benutzer durch die zwar präzisen, aber nur kurzen Angaben über die einzelnen Reaktionen zu eigenem Mitdenken und Mitarbeiten angeregt wird.

Die neue Auflage wurde in verschiedener Weise ergänzt und verbessert. Bei vielen Kationen wurden bewährte und leicht auszuführende Reaktionen mit organischen Reagenzien aufgenommen, die sicherlich von allen Benutzern begrüßt werden. Ferner wurde die Untersuchung der Stoffe auf trocknem Wege, die bisher vorwiegend bei den einzelnen Ionen abgehandelt wurde, in einem Abschnitt zusammengefaßt, mit dem die praktische Arbeit nach der Anordnung des Stoffes in dem Buch beginnt. Darüber hinaus sind noch mehrfach kleinere Vervollständigungen des Textes vorgenommen worden, die durchweg zu begrüßen sind.

Für eine spätere Auflage sei die Frage aufgeworfen, ob nicht die Wiedergabe der beigefügten Photographien in etwas klarerer Weise erfolgen kann. A. Gehring.

M. Henglein: *Lötrohr-Probierkunde.* Mineraldiagnose mit Lötrohr und Tüpfelreaktion. Dritte, verbesserte Auflage. 91 Seiten mit 11 Figuren. (Sammlung Göschen, Band 483.) Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1949. Preis DM 2,40.

Nach einer Einleitung über das Lötrohr, die Lampen, Instrumente, Reagenzien usw. werden allgemeine Regeln für die Ausführung der verschiedenen Prüfungsarten gegeben. In dem anschließenden speziellen Teil sind die Verfahren zum Nachweis der einzelnen Elemente behandelt, wobei außer den Proben auf „trockenem Wege" auch die Reaktionen durch Mikrokrystallfällung nach Behrens berücksichtigt sind. Schließlich wird der Gang der Untersuchung an einzelnen typischen Mineralien erläutert.

Das Büchlein wendet sich in erster Linie an Nichtchemiker (Bergingenieure, Mineralogen, Geologen, Hüttenleute usw.), die in die Lage versetzt werden sollen, Identitätsbestimmungen an Mineralien mit einfachsten Mitteln durchzuführen. Es kann aber auch für den Chemiker nur von Nutzen sein, wenn er sich die in der letzten Zeit im Chemiker-Praktikum vielfach in Vergessenheit geratene Probierkunst mit dem Lötrohr wieder aneignet.

H. Lux: *Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse.* Zweite Auflage; zugleich Neuauflage des Praktikums der quantitativen anorganischen Analyse von A. Stock und A. Stähler. VII, 184 Seiten mit 47 Abbildungen. Verlag von J. F. Bergmann, München 1949. Preis DM 8,—.

Das Praktikum ist gegenüber der ersten Auflage bis auf einige neu aufgenommene Aufgaben unverändert geblieben. Es genügt deshalb, auf die Besprechung der ersten Auflage an dieser Stelle hinzuweisen[1] und das bekannt vorzügliche Werk von neuem warm zu empfehlen.

A. KURTENACKER.

Über einige Reaktionen von Uranyl-cyanoferrat(II) berichtet M. KOHN[2]. In qualitativen Versuchen wird festgestellt, daß sich frisch gefälltes braunes Uranyl-cyanoferrat(II) mit gelber Farbe in folgenden Reagenzien geeigneter Konzentration löst: Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid, Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrocarbonat. Nur bei der Reaktion mit Kaliumcarbonat bleibt die Lösung ein wenig getrübt, klärt sich aber sofort auf Zusatz von Natriumhydrocarbonat. Die Reaktionen können auch in der Tüpfelanalyse benutzt werden. R. LANG.

Kupfer. Die *jodometrische Kupferbestimmung* wurde von C. W. HAMMACK und E. H. SWIFT[3] neu untersucht. Als Ergebnis dieser Untersuchung wird folgende Modifikation der Arbeitsweise von H. W. FOOTE und J. E. VANCE[4] vorgeschlagen:

50 ml etwa 0,1 n Kupfersulfatlösung oder eine dieser Kupfermenge entsprechende Menge Analysenlösung werden in einem 200 ml-Kolben nach Zusatz von 10 g Ammoniumsulfat mit Ammoniak oder Schwefelsäure auf einen p_H-Wert zwischen 0,5 und 3,5, am besten zwischen 2,0 und 2,5 gebracht, entsprechend 1 ml m-Schwefelsäure auf 50 ml. Nach Zusatz einer Lösung von 3 g jod- und jodatfreiem Kaliumjodid in 5 ml Wasser titriert man mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, bis die Jodfärbung undeutlich wird. Man versetzt nun mit 5 ml 0,5%iger Stärkelösung („löslich") und titriert weiter, bis die Jodstärkefärbung eben verschwindet. Dann gibt man 4 g Kaliumthiocyanat zu und titriert wieder bis zum Verschwinden der neu aufgetretenen Färbung.

Eine bei Abwesenheit von Stärke beobachtbare, durch den Thiocyanatzusatz hervorgerufene purpurblaue Färbung, welche 15—40 sec bestehen bleibt, konnte nicht aufgeklärt werden; sie entsteht vielleicht durch eine Reaktion zwischen zweiwertigem Kupfer, das in Spuren im Kupfer(I)-jodid enthalten ist, und dem Thiocyanat-Ion[5]. Die zugesetzte Thiocyanatmenge soll 2 g nicht unterschreiten. Bei einem p_H-Wert von mehr als 3,5 wird ungefähr 1% weniger Thiosulfat verbraucht als beim p_H-Wert 2,0—2,5. Bei niedrigeren p_H-Werten ist der Unterschied im Thiosulfatverbrauch, je nachdem, ob mit oder ohne Thiocyanatzusatz titriert wird, geringer, d. h. jodometrische Kupferbestimmungen der üblichen Art sollten allgemein in stärker saurer Lösung durchgeführt werden, als es gewöhnlich der Fall ist. Eingehende Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß die Adsorption von

[1] Vgl. diese Z. **122**, 430 (1941).

[2] Analytica Chimica Acta **3**, 34 (1949).

[3] Analytic. Chemistry **21**, 975 (1949).

[4] J. Amer. Chem. Soc. **57**, 845 (1935); vgl. diese Z. **106**, 60 (1936).

[5] Vgl. hierzu KRÜGER, D., W. BÜSSEM u. E. TSCHIRCH: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1601 (1936); vgl. diese Z. **110**, 431 (1937); KRÜGER, D., u. E. TSCHIRCH: diese Z. **97**, 161 (1934); SPETER, M. Z.: Med. Chem. **3**, 14; Chem. Zbl. **36**, I, 2069 (1925).

Jod am Kupfer(I)-jodid reversibel ist und daß hierauf der kleine Mehrverbrauch an Thiosulfat bei Gegenwart von Thiocyanat zurückzuführen ist. Der von J. R. Caldwell[1] empfohlene Zusatz von alkoholischer Schellacklösung zwecks Verhütung des Mitausfallens von Jodstärke zeigt nach Feststellungen der Verf. ebensowenig wie Morpholin, Tetraäthylen, Pentamin oder Polyvinylalkohol den gewünschten Erfolg.

Der oxydierende Einfluß von Luftsauerstoff macht sich erst in stark saurer Lösung bemerkbar, wenn etwa 5 ml konzentrierte Schwefelsäure oder mehr zu 50 ml der zu titrierenden Lösung gegeben werden. Das Durchleiten von Kohlendioxyd durch Lösungen vom p_H-Wert 2,0—2,5 ist ohne Einfluß auf das Titrationsergebnis. Der Einfluß von Chloriden ist gering; bei Zusatz von 5 g NaCl zu 50 ml Lösung erhöht sich der Mehrverbrauch bei der Titration mit Thiocyanatzusatz gegenüber dem Verbrauch ohne Thiocyanat um 0,03 ml. Bei Titrationen unter gleichen Bedingungen bewirkt diese Chloridmenge noch keine Änderung. Ein Zusatz von 10 ml konzentrierter Salzsäure verursacht Minderbefunde von einigen Zehntelprozent. Salpetersäure (2 ml der konzentrierten Säure auf 50 ml der zu titrierenden Lösung) erniedrigt die Analysenbefunde um höchstens einige Hundertstel Prozent. Der durch Eisen(III)-Ion hervorgerufene Mehrverbrauch kann auch durch den Zusatz von Phosphorsäure nicht ganz verhindert werden. Fünfwertiges Arsen und Antimon stören in Mengen bis zu 60 mg die Titration nicht.

Die Bestimmung von Kupfer in metallischem Kupfer oder in einer Kupferlegierung mit z. B. 78,05% Kupfer, 9,74% Blei, 9,91% Zinn, 0,27% Eisen, 0,55% Antimon und 0,19% Arsen kann ausgeführt werden, wenn man 0,3—0,4 g Probe in möglichst wenig Salpetersäure löst und die Lösung auf etwa 2 ml eindampft. Man verdünnt dann auf etwa 30 ml, versetzt mit 10 g Ammoniumsulfat und erhitzt zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird auf 50 ml verdünnt und wie angegeben titriert. Auf diese Weise wurden in der angegebenen Legierung 77,93 bis 77,99% Kupfer gefunden.

F. L. Hahn[2] empfiehlt für die *jodometrische Bestimmung* von *Kupfer-* und von *Eisen(III)-salzen* die Verwendung eines sehr großen Überschusses an Kaliumjodid und die Einhaltung hoher Konzentrationen. Bei der Titration von Eisen(III)-salzen dient außerdem gemäß einer früheren Beobachtung des gleichen Autors zusammen mit H. Windisch[3] Kupfer(I)-jodid als Katalysator. Die wegen des hohen Preises von Kaliumjodid für Serienanalysen nicht geeignete Arbeitsweise ist aber für fallweise Bestimmungen zu empfehlen, weil sie gestattet, Eisen(III)-salze schnell und sicher zu titrieren; das gebildete Kupfer(I)-jodid bleibt infolge Komplexsalzbildung anfänglich gelöst und scheidet sich erst im Laufe der Titration als farbloser, nicht rötlicher Niederschlag ab. Der Zusatz von Stärkelösung entfällt und eine Nachreaktion tritt nicht ein.

Ausführungsbeispiele: 1. *Kupfersulfatlösung für* Fehlingsche *Lösung.* 5 oder 10 ml der zu prüfenden Lösung läßt man ohne Ansäuern oder Verdünnen zu mindestens

[1] J. Amer. Chem. Soc. **57**, 46 (1935).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 65 (1949).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 598 (1923).

5 g zerriebenem, festem Kaliumjodid fließen und titriert sofort mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung.

2. *Eisen(III)-chlorid-Stammlösung für die Titration von Hydrosulfit.* In einem ERLENMEYER-Kolben von 100—200 ml gibt man zu etwa 5 g grob zerriebenem Kaliumjodid 20 mg krystallisiertes, in wenig Wasser gelöstes Kupfersulfat und titriert das frei werdende Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Der Umschlag ist auf weniger als einen Tropfen scharf erkennbar. Nun gibt man 5 ml der zu untersuchenden konz. Eisenchloridlösung (krystallisiertes Eisenchlorid $FeCl_3 . 6 H_2O$ in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst) zu und titriert das frei gewordene Jod bis zum scharf erkennbaren Umschlag von gelb nach farblos. Die Ausscheidung von farblosem Kupfer(I)-jodid gegen Ende der Titration stört nicht.

D. MONNIER, I. PARDOVA und P. E. WENGER[1] teilen eine neue Methode zur *colorimetrischen Kupferbestimmung* mit, bei welcher das in zweiwertiger Form als wasserfreies Chlorid vorliegende Kupfer in einer 10%igen (gesättigten) Lösung von Kaliumthiocyanat in wasserfreiem Aceton gelöst und die dabei entstehende rotbraune Färbung spektrophotometrisch gemessen wird. Die Farbe ist wenig beständig und verblaßt schon nach einigen Minuten etwas infolge Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I). Trotzdem erhält man gut reproduzierbare Werte, wenn man immer nach der gleichen Zeit, z. B. 10—12 min nach Ansatz der Lösung mißt. Unter Berücksichtigung einiger gelb oder grün gefärbter Chloride, wie z. B. des von Nickel oder Chrom, erwies sich als geeignetstes Filter Nr. S 53 (grün 4) des Pulfrich-Photometers. Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid sowie Kobalt(II)-chlorid und Molybdänchlorid stören. Auch verursachen schon sehr geringe Mengen Wasser in der Acetonlösung ein merkliches Blasserwerden der Färbung. Zur Aufstellung der Eichkurve werden 1, 2, 3 usw. ml einer wäßrigen Lösung von Kupfer(II)-chlorid, die im Liter 0,368 g Kupfer enthält — diese Lösung ist infolge Hydrolyse höchstens eine Woche haltbar —, in Glasschälchen auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, der Abdampfrückstand wird mit einer geeigneten Menge der 10%igen Kaliumthiocyanatlösung in Aceton aufgenommen. Die mitunter etwas trübe Lösung wird durch ein trockenes Filterchen gegeben und das Filter mit der acetonischen Thiocyanatlösung bis zum Verschwinden seiner rotbraunen Färbung ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden in einem 50 ml-Meßkolben aufgefangen und mit der Rhodanidlösung auf Volumen gebracht, worauf die Messung nach Ablauf der Frist von 10—12 min seit Beginn des Lösungsvorganges durchgeführt werden kann. Das BEERsche Gesetz gilt, die Eichkurve ist also eine Gerade.

Arbeitsvorschrift für die Kupferbestimmung in einer Legierung mit 58,3% Kupfer, 27,61% Zink, 0,19% Mangan, 12,51% Nickel, 0,34% Eisen und 0,89% Blei. 0,1 g der Legierung werden in einigen ml Königswasser gelöst. Die Lösung wird zur Trockene verdampft und der Abdampfrückstand mit etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen. Man filtriert diese Lösung in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Da die vorliegenden geringen Mengen Eisen und Nickel nicht

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 30 (1948).

stören, braucht keine Abtrennung von diesen Elementen vorgenommen zu werden. 5 ml des aufgefüllten Filtrates werden in einem Glasschälchen auf dem Wasserbad eingedampft, der Abdampfrückstand wird einige Minuten im Trockenschrank getrocknet. Dann verfährt man weiter, wie für die Aufstellung der Eichkurve angegeben wurde. Der mit dem Zink entstehende weiße Thiocyanatniederschlag wird durch das vorgeschriebene Filtrieren entfernt. In obiger Legierung wurden auf diese Weise 58,9% Kupfer gefunden.

Zur *spektrophotometrischen Bestimmung hoher Kupfergehalte* wendet R. Bastian[1] eine Differenzmethode an, bei welcher die Farbmessung nicht gegen Wasser, sondern gegen eine Lösung von 1,5 g Kupfer in 100 ml 10%iger Perchlorsäure erfolgt. Um diese dunkel gefärbten Lösungen messen zu können, wird die Schlitzbreite des Beckman-Spektrophotometers mit 0,34 mm viel größer eingestellt als sonst üblich. Die Messungen werden bei einer Wellenlänge von 870 $m\mu$ ausgeführt bei welcher die Extinktionswerte für Eisen(III)-, Chrom(III)-, Kobalt(II)- und Nickel(II)-Ionen sehr niedrig sind bzw. ein Minimum haben. Diese Metalle beeinträchtigen die Kupferbestimmung in Mengen bis zu 4% nicht. Die Methode wurde mit Messing, Phosphorbronze und einer synthetischen Probelösung nachgeprüft. Sie gibt auf 0,1 bis 0,3 % genaue Werte.

Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 1,5 g und stufenweise größere Mengen reinstes Kupfer in 250 ml-Bechergläsern in je 20 ml 1 : 1 verdünnter Salpetersäure, gibt 10 ml 60%ige Perchlorsäure zu und erhitzt bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösungen mit 50 ml Wasser, kocht 2 min zur Entfernung des Chlors und bringt nach dem Erkalten in einem Meßkolben auf 100 ml. Mit der Standardlösung von 1,5 g Cu werden 2 sich entsprechende 1 cm-Küvetten aus Corexglas gefüllt. Nachdem die Schlitzbreite des Photometers auf 0,34 mm und die Wellenlänge 870 $m\mu$ eingestellt sind, wird das Galvanometer unter alleiniger Benützung der Empfindlichkeitseinstellung auf den Nullpunkt gebracht. Dann wird die 2. Zelle eingesetzt und auf Abweichung in der Extinktion geprüft. Etwa festgestellte Abweichungen sind bei den darauffolgenden Messungen mit dieser Küvette als Korrektur zu berücksichtigen. Nun werden nacheinander die stärkeren Standardlösungen in die 2. Küvette gegeben und mit der 1,5 g/100 ml-Küvette als „Nullpunkt" gemessen.

Zur Bestimmung des Kupfers in einer u. a. antimonhaltigen Phosphorbronze werden 2 g der Probe in 20 ml 1 : 1 verd. Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit 50 ml heißem Wasser versetzt und filtriert. Das 2mal mit heißem Wasser ausgewaschene Filter behandelt man im Lösungsgefäß mit 20 ml Salpetersäure und 10 ml Perchlorsäure, bis das Papier zerstört ist. Dann kühlt man die Lösung etwas ab und versetzt sie mit etwas Wasser und 20 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure. Durch Erbitzen bis zum beginnenden Rauchen werden Zinn und Antimon entfernt; dieser Vorgang wird 3mal wiederholt. Der noch verbleibende geringe Rückstand von Antimon- und Zinnoxyd wird abfiltriert und gut ausgewaschen; das Filtrat wird mit dem Hauptfiltrat vereinigt und auf 100 ml gebracht. A. Eichler.

Zink. Für die *jodometrische Bestimmung* schlagen E. K. Maun und E. H. Swift[2] eine Abänderung der vom Referenten angegebenen Methode

[1] Analytic. Chemistry **21**, 972 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 798 (1949).

vor, die auf der Titration von nach dem Vorgang

$$3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,K^{\cdot} + 2\,[Fe(CN)_6]''' + 3\,J' = K_2\,Zn_3\,[Fe(CN)_6] + J_3'$$

ausgeschiedenem Jod mit Thiosulfat beruht[1]. Die bei dieser Methode nötige anteilweise Zugabe von Ferricyanid und das Titrieren nach jeder Zugabe umgehen die Verfasser, indem sie die mit Kaliumphtalat oder -sulfat gepufferte, Kaliumjodid enthaltende Zinklösung bei einem p_H-Wert von etwa 3 sofort mit überschüssigem Ferricyanid versetzen und das ausgeschiedene Jod auf einmal mit Thiosulfat titrieren. Das empirische Reaktionsgewicht des Zinks bestimmten sie zu 9,993 g für 1 l 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, was gegenüber dem vom Referenten bestimmten von 9,997 g[2] einen Unterschied von 0,04% bedeutet.

Die Verfasser arbeiten wie folgt: Die schwach saure Zinklösung, die 100—250 mg Zink enthalten kann, neutralisiert man in einer konischen 500ml-Flasche mit Ammoniak bis eben zum bleibenden Niederschlag, verdünnt dann auf 100 bis 125 ml und gibt 3 g Kaliumjodid, die man in 50 ml Wasser gelöst hat, hinzu. Nun fügt man 25 ml einer gesättigten (0,45 mol) Lösung von Kaliumbydrophtalat und 6 ml 0,5 n Schwefelsäure bei. (Statt des Phtalat- kann man einen Sulfatpuffer, bestehend aus 5 g Natriumsulfat und 2 ml 0,5 n Schwefelsäure, verwenden.) Es folgt die Zugabe von 30 bis 35 ml 0,1 n Kaliumferricyanidlösung, worauf man umschwenkt und mit einem Uhrglas bedeckt 5 min im Dunkeln stehen läßt. Dann titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung gegen das Titrationsende.

Nach diesem Verfahren erhielten die Verfasser durchschnittliche Abweichungen von weniger als 0,1%. Unterwerte zeigten sich bei zu starker Verdünnung (500 cm^3 Titrationsvolumen) und bei zu geringen Zinkmengen (unter 1 Millimol Zink), in welchem Fall sich Niederschlagsbildung und Jodausscheidung verzögern. Durch mehr Ferricyanid kann man diesem Nachteil begegnen[2]. Überwerte ergaben sich bei zu hoher Säure-($p_H < 2$) und zu hoher Ferricyanidkonzentration (>0,005 n), wobei auch der Endpunkt der Titration instabil war. Chlorid bis zu 30 Millimol stört nicht. Acetat ist ohne Einfluß, wenn der p_H-Wert den Betrag 3 nicht übersteigt. R. Lang.

Zur *Bestimmung von Zink* in *Silicaten (Glas)* benutzt B. B. Osthaus[3] die Fällung mit Chinaldinsäure, wobei Aluminium, Eisen, Titan, Calcium und Magnesium gelöst bleiben und im Filtrat bestimmt werden können. Der anwesende Überschuß der Chinaldinsäure beeinträchtigt diese Bestimmungen nicht.

Für die Zinkbestimmung befeuchtet man 1,0000 g gepulvertes Glas in einer 300 ml-Platinschale mit Wasser, verdampft nach Zusatz von 10 ml 72%iger Überchlorsäure und 25 ml 48%iger Flußsäure unter gelegentlichem Umschütteln zunächst auf dem Wasserbad, dann auf einer Heizplatte, bis die Probe ganz gelöst ist.

[1] Vgl. Lang, R.: diese Z. **79**, 161 (1929); **93**, 21 (1933).

[2] Anmerkung des Referenten: Beliebig geringe Zinkmengen lassen sich bestimmen, wenn man zu der neutralisierten Probelösung eine nach dem jodometrischen Verfahren austitrierte Zinksulfatlösung mitsamt dem Niederschlag, der wenigstens 2 Millimole Zn enthalten soll, zugibt und dann titriert. Die Reaktion verläuft dann ohne Verzögerung.

[3] J. Amer. ceram. Soc. **32**, 256 (1949).

Nach Zugabe von 5 ml Überchlorsäure und 30—50 mg Kieselsäure p. A. wird weiter erhitzt bis zur beginnenden Ausscheidung von Feststoffen. Wenn sich der abgekühlte Rückstand in etwa 75 ml Wasser vollständig löst, so müssen noch einige mg Kieselsäure hinzugefügt werden, und die Probe wird nochmals bis zur vollständigen Vertreibung der Flußsäure erhitzt. Dann filtriert man durch ein WHATMAN-Filter Nr. 40 in ein 250 ml-Becherglas und wäscht mit heißer Überchlorsäurelösung (5 : 95) und anschließend mit heißem Wasser. Zu dem Filtrat, dessen Volumen ungefähr 100 ml betragen soll, gibt man 2 g Ammoniumchlorid und 3 g Weinsäure und bringt den p_H-Wert durch Zugabe von verdünnter Ammoniumhydroxydlösung auf 5,2. Man erhitzt auf 60° C und fügt langsam unter Rühren eine 1%ige, mit verdünntem Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisierte Lösung von Chinaldinsäure zu (8 ml dieser Lösung sind zur Fällung von 0,01 g Zink nötig). Man läßt unter Rühren einige Minuten kochen. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man durch einen Glasfiltertiegel mittlerer Porengröße, wäscht den Niederschlag mehrere Male mit je 5 ml warmem Wasser, trocknet 1 Std bei 125° C und wägt. Bei kleinen Zinkmengen ist es nötig, vor dem Filtrieren eine halbe Std auf dem Wasserbad zu erhitzen und einen feinporigen Filtertiegel zu benutzen. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist $Zn(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$ und der Faktor für Zinkoxyd 0,1904.

Zur *Aluminiumbestimmung* wird das Filtrat mit einigen Tropfen konz. Salzsäure auf p_H 3 gebracht. Nach Zugabe von 5%iger Oxinlösung (1 ml Lösung fällt 0,0051 g Aluminiumoxyd) wird der p_H-Wert durch Zufügen von verdünntem Ammoniak auf 5,5 gebracht. Nachdem 1 min lang gekocht wurde, läßt man den Niederschlag absetzen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 130° C. Das Filtrat wird in einem 400 ml-Becherglas gesammelt.

Zur *Calciumbestimmung* säuert man zunächst mit konz. Salzsäure auf p_H 2 an, versetzt dann mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung und bringt den p_H-Wert mit verdünntem Ammoniak wieder auf 5,5. Nach 5 min langem vorsichtigem Sieden wird die Lösung für ½ Std auf ein Wasserbad gebracht. Dann filtriert man, löst den Niederschlag und wiederholt die Fällung. Dieser Niederschlag wird nach dem Filtrieren in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert. Im Filtrat wird Magnesium auf bekannte Art mit 8-Oxychinolin bestimmt.

URSULA FELDMANN.

Eine neue Methode zur qualitativen Trennung von Cadmium- und Kupfer (II)-Ionen beschreiben M. VERNON DAVIS und F. H. HEATH[1]). Diese Methode besteht darin, daß man Cadmium mit Hilfe von Alkalicyanat in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung als weißes Cadmiumcyanat fällt. Kupfer bildet unter diesen Bedingungen ein Komplex-Jon, daß eine tiefblau gefärbte Lösung gibt, ähnlich der Farbe des Kupfertetramminkomplexes. Die Lösung darf nicht stärker sauer sein, da sonst die Alkalicyanate sich unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzen. Läßt man die mit Cyanat behandelte Lösung der beiden Ionenarten eine Weile stehen, so kann man feststellen, daß sich auf dem weißen Niederschlag von Cadmiumcyanat eine rosa Fällung gebildet hat, deren Zusammensetzung unbekannt ist. Dies tritt besonders in schwach saurer Lösung ein. Indessen stört diese Fällung den nachfolgenden Cadmiumnachweis nicht.

Zur Durchführung der Trennung engt man das Filtrat der Wismuttrennung auf mindestens 20 ml ein, macht die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure

[1] J. Chem. Education **26**, 277 (1949).

neutral oder schwach sauer und versetzt mit einem Überschuß an 3 mol Kaliumcyanat-Lösung. Der zuerst entstehende milchige Niederschlag löst sich im Überschuß des Fällungsmittels zu tiefblauem Kupfercyanatkomplex. Bei Gegenwart von mehr als 0,20 mg Cadmium pro Milliliter erscheint auch bei Überschuß von Kaliumcyanat eine weiße Fällung, die sich in 10 min abgesetzt hat. Bei sehr kleinen Cadmiummengen ist es empfehlenswert zu zentrifugieren. Die überstehende Lösung wird abgegossen und darin Kupfer wie üblich nachgewiesen. Die Blaufärbung ist nicht empfindlich genug, um ihr Fehlen als negativen Nachweis für Kupfer zu werten. Der Cadmiumcyanatniederschlag wird nach mehrmaligen Waschen mit destilliertem Wasser in verdünntem Ammoniak gelöst und Cadmium als Cadmiumsulfid nachgewiesen. Er kann auch in konzentrierter Salpetersäure gelöst und Cadmium mit Kaliumferrocyanid nachgewiesen werden. URSULA FELDMANN.

Thallium. F. FEIGL und I. BAUMFELD[1] untersuchten den *Nachweis* und die *gravimetrische Bestimmung* mit 8-Oxychinolin (Oxin) und 2,5-Dibrom-8-Oxychinolin (Dibromoxin). Im *Mikronachweis* säuert man die nach Ausfällung von anderen Metall-Ionen mit Soda erhaltene Thallium(I)-carbonatlösung mit Schwefelsäure an, oxydiert 1 ml bis zur Gelbfärbung mit Bromwasser und beseitigt einen Überschuß mit etwas Sulfosalicylsäure. Dann setzt man einen Tropfen essigsaure Oxinlösung mit etwas Ammonacetat zu, erwärmt und erhält, kalt mit 0,5 ml Chloroform ausgeschüttelt, eine schwach bis intensiv gelb gefärbte Lösung. Erfassungsgrenze 5 γ Tl, Grenzverdünnung 1:200000. Gealtertes Oxinreagens ist zuvor mit Chloroform auszuschütteln. Analog erhält man mit Dibromoxin aus einer gesättigten Tl-Chloroform-Lösung eine orangerote Verbindung, Erfassungsgrenze 2 γ Tl, Grenzverdünnung 1:400000.

Gravimetrische Bestimmung als Tl-Oxinat. Die wie oben mit Brom oxydierte und mit wenig Sulfosalicylsäure entfärbte Lösung wird mit etwas Weinsäure versetzt. Der mit essigsaurer Oxinlösung und Ammonacetat erzeugte gelbe Niederschlag muß zur Reinigung mit 40 ml 2 n Ammoniak erwärmt werden. Die dadurch gelöste überschüssige Oxinbase verdünnt man noch mit 200 ml Wasser. Nach 2stündigem Absitzen in der Kälte wird der Niederschlag abfiltriert, 2mal mit verdünntem Ammoniak und 4mal mit Wasser gewaschen. Man trocknet 1 Std bei 100°. Faktor 0,2955.

Tl-Dibromoxinat wird über Tl-Oxinat gewonnen. Man löst dieses mit warmer 2 n Schwefelsäure und setzt Bromwasser im Überschuß zu, der dann mit Sulfosalicylsäure entfernt wird. Nach Zusatz von etwas Weinsäure, festem Ammonacetat, verdünntem Ammoniak, bis eben Geruch auftritt, verdünnt man mit 300 ml Wasser, läßt 1 Std bei 5° stehen und wäscht dekantierend mit Wasser. Man filtriert und trocknet 1 Std bei 100°. Faktor 0,1810.

Außer der mikrogravimetrischen Bestimmung scheint noch bromometrische Maßanalyse sowie Colorimetrie der gelben Tl-Komplex-Lösungen in Chloroform oder Dioxan durchführbar.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 83 (1949).

J. Besson[1] unterzieht die bekannten Verfahren der *elektrolytischen Bestimmung* des Thalliums einer kritischen Sichtung. Die kathodischen Abscheidungen haben den Nachteil, daß sie schwammig sind, schlecht haften und sich leicht oxydieren. Der Ausweg von Chrétien und Longi[2], auf der Platinnetzkathode zuerst Quecksilber niederzuschlagen und darauf ein Amalgam mit Thallium zu erzeugen, ist durch die Notwendigkeit, in Kohlensäure-Atmosphäre zu wägen, umständlich. H. Paweck und Mitarbeiter[3] verwenden geschmolzene Woodsche Legierung als Kathode, doch tritt dabei häufig schwerlösliches Thalliumchlorid störend auf. Demgegenüber sind die anodischen Überzüge, die aus höheren Oxyden, wahrscheinlich Tl_2O_3, bestehen, zwar gut haftend, dicht und leicht zu waschen, doch werden sie teilweise von kathodischer Abscheidung begleitet, wenn nicht bei niedriger Stromdichte sehr lange elektrolysiert wird. A. Jílek und J. Lukas[4] vermeiden dies durch H_2O_2-Zusatz, benötigen aber für ihren $Tl_2O_3 \cdot$ HF-Niederschlag einen je nach Umständen wechselnden Faktor.

Infolge aller dieser Nachteile wird der *einfachen gravimetrischen Bestimmung mit Thionalid* (β-Naphthylamid der Thioglykolsäure) der Vorzug gegeben, die in NaOH-Lösung mit Tartrat und Cyanid eine Trennung von zahlreichen Metallen gewährleistet und bei 70—150° einen gewichtsbeständigen Niederschlag ergibt. H. Zellner.

Die *volumetrische Bestimmungsmethode* von Thallium, welche R. C. Mehrotra[5] mitteilt, beruht auf der Fällung als Thallium(I)-jodid unter Verwendung von Bromphenolblau (Tetrabromphenolsulfophthalein) als Adsorptionsindikator. Eine abgemessene Menge Kaliumjodidlösung wird mit der Thallium(I)-salzlösung titriert. Solange in der vorgelegten Lösung Jod-Ionen im Überschuß vorhanden sind, adsorbiert der Thalliumjodidniederschlag den Farbstoff nicht; sobald aber Thallium(I)-Ionen im Überschuß sind, wird der Farbstoff sofort mit dunkelgrüner Farbe vom Niederschlag aufgenommen.

Bei der Durchführung der Titration werden 20 ml 0,1 n Kaliumjodidlösung (gegen 0,1 n Silbernitratlösung eingestellt) in einem Becherglas mit 3—4 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Bromphenolblaulösung versetzt; hierzu läßt man die etwa 0,1 n Thallium (I)-salzlösung (Nitrat oder Sulfat; die Gehaltsbestimmung erfolgte bei den Versuchen als Chromat nach L. Moser und A. Brukl[6]) fließen. Nach Zusatz von etwa 15 ml der Lösung beginnt die Koagulation des rötlichgelben Thalliumjodidniederschlags, während die überstehende Flüssigkeit violett bleibt. 2—3 Tropfen vor dem Äquivalenzpunkt hellt sich die Farbe der Partikel auf; man muß jetzt nach Zugabe jedes Tropfens 1—2 Sek. gut schütteln. Im Äquivalenzpunkt schlägt die grünlichgelbe Farbe des Niederschlags in ein sattes Grün um. Da Thallium (I)-jodid im hellen Licht grün wird, muß man bei diffusem Licht titrieren und vor dem Endpunkt die zugesetzten Tropfen in Abständen von wenigen Sekunden aufeinander-

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 158 (1949).
[2] Bull. soc. chim. **11**, 241 u. 245 (1944).
[3] Diese Z. **72**, 225 (1927); **79**, 124 (1930).
[4] Collect. trav. chim. Tchécoslov. **1**, 417 (1929); vgl. diese Z. **83**, 142 (1931).
[5] Nature **161**, 242 (1948); Analytica Chimica Acta **3**, 73 (1949).
[6] Monatsh. **47**, 709 (1926).; vgl. diese Z. **93**, 134 (1933).

folgen lassen. Der Umschlag wird schärfer, wenn man den Indikator erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt zusetzt.

Calciumnitrat, Bariumnitrat, Magnesiumnitrat und -sulfat, Kalium-Nickel- und Mangansulfat stören die Bestimmung selbst in beträchtlichen Konzentrationen nicht. Die durch Blei-Ionen hervorgerufene Störung kann durch deren Fällung mittels eines geringen Überschusses von Kaliumsulfat verhindert werden. In Gegenwart von Chromat- oder Thiocyanat-Ion ist die Bestimmung nicht durchführbar. Der p_H-Bereich, in welchem der Endpunkt scharf zu erkennen ist, beträgt 4—8. Bromid- oder Chloridlösungen geben beim Titrieren mit Thalliumsalzlösung keinen scharfen Umschlag.

Die Umkehrung der Arbeitsweise, d. h. die Vorlage von Thallium(I)-salzlösung und Titration mit Kaliumjodidlösung ist weniger befriedigend, aber bei einiger Sorgfalt ebenfalls durchführbar. In diesem Falle geht die schmutziggrüne Farbe der Suspension beim Titrieren allmählich in Gelb über; im Äquivalenzpunkt wird die Suspension klarer und nimmt einen rötlichen Schimmer an. Auf Zusatz eines weiteren halben Tropfens Indikatorlösung wird die Suspension völlig hell und die überstehende Flüssigkeit violett. Die koagulierten Teile bleiben grün.

Die beschriebene Bestimmungsmethode ist mit 0,2—0,04 n Lösungen durchführbar. Ein Zusatz von Alkohol bewirkt keine Verbesserung des Farbumschlags im Endpunkt; bei Gegenwart von Schutzkolloiden wie Dextrin tritt ein Farbumschlag überhaupt nicht ein.

Die *fällungsvolumetrische Bestimmung von Silber- und Thallium(I)-Ion nebeneinander* ist nach R. C. Mehrotra[1] auf folgende Art möglich: Zu der Silber und Thallium(I) enthaltenden Lösung gibt man eine bekannte überschüssige Menge Kaliumthiocyanatlösung und titriert dann den Überschuß an Thiocyanat mit Silbernitrat unter Verwendung von Bromphenolblau als Indikator zurück. Durch diese Titration wird die vorhandene Menge Silber allein erfaßt, Thallium(I)-Ion stört die Silberbestimmung nicht.

Zu einem weiteren Teil der ursprünglichen Probe fügt man einen Überschuß an titrierter Kaliumjodidlösung und titriert den unverbrauchten Rest mit Thalliumnitratlösung und Bromphenolblau als Adsorptionsindikator zurück. Der Jodverbrauch entspricht der Summe von Silber- und Thallium(I)-Ion. Der Thalliumgehalt ergibt sich aus der Differenz. A. Eichler.

Zur colorimetrischen Arsenbestimmung mit Quecksilberbromidpapier verwendet J. L. Teodorović[2] den in Abb. 1 schematisch dargestellten einfachen Apparat. Er besteht aus einem Reagensglas, das mit einem einfach

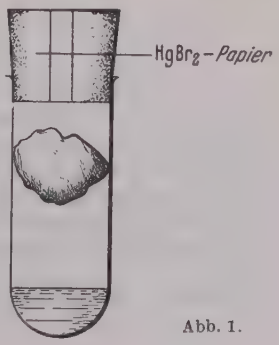


Abb. 1.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 78 (1949).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 746 (1949 (Russisch).

durchbohrten Stopfen verschlossen ist. In einen senkrecht zur Achse verlaufenden Einschnitt wird das $HgBr_2$-Papier eingelegt. Um das Entweichen von Arsenwasserstoff zu verhindern, wird der Korken mit einem straffen Gummiband an den Häkchen eines am Reagensglas angebrachten Drahtringes befestigt. Der Wattebausch in der Mitte der Proberöhre ist mit einem H_2S zurückhaltenden Stoff imprägniert.

A. Trofimov.

Die Methode der Arsenbestimmung in biologischem Material von G. A. Levvy[1] beruht auf der Überführung des Arsens in Arsenwasserstoff, der in Silbernitratlösung aufgefangen, die Reaktion

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,Ag + 12\,HNO_3$$

bewirkt. Die gebildete arsenige Säure wird mit Jodlösung titriert. Nach E. W. McChesney[2] liefert aber diese Titration in Gegenwart von Silber unsichere Werte. Der Verfasser schlägt deshalb vor, das ausgeschiedene Silber mit gemessener, überschüssiger Cer (IV)-sulfatlösung zu oxydieren und hierauf den Überschuß der Cer (IV)-sulfatlösung colorimetrisch zu bestimmen. Dabei wird arsenige Säure nicht mitoxydiert, so daß je g-Atom Arsen 6 Äquivalente Cer (IV)-sulfatlösung verbraucht werden, wohingegen bei der Methode von Levvy nur 2 Äquivalente Jodlösung in Aktion treten, was ungünstiger ist.

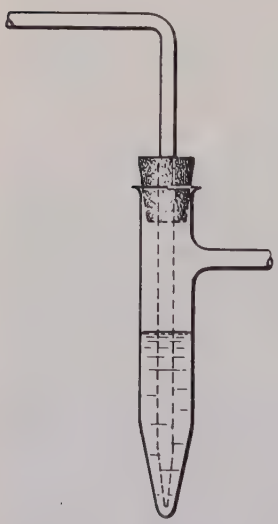


Abb. 1.
Wasch- und Absorptionsgefäß.

Arbeitsweise: Das zu untersuchende biologische Material wird naß oxydiert. Den Überschuß an dazu verwendeter Salpetersäure kocht man fort, verdünnt den Säureauszug mit Wasser auf 100 ml, pipettiert 20 ml in einen 125 ml-Erlenmeyerkolben, der als Gasentwicklungsgefäß dient, ergänzt das Flüssigkeitsvolumen mittels 20%iger (Volumprozente) Schwefelsäure auf 50 ml und fügt 3 Tropfen Zinn(II)-chloridlösung (40%ige Lösung in 5%iger Salzsäure) zu. Durch einen weithalsigen Trichter bringt man 8 g chemisch reines, granuliertes Zink in den Kolben, schließt sofort eine gasdicht eingepaßte Entbindungsröhre an, die in ein 40%ige Natriumhydroxydlösung enthaltendes Waschgefäß (Abb. 1) von 15 ml Volumen führt. Dieses ist gasdicht mit dem Absorptionsgefäß verbunden, das die gleiche Form und Größe wie das Waschgefäß hat, aber überdies mit einer 10 ml-Marke versehen ist. Das Absorptionsgefäß ist mit 2 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und genau 2 ml 0,002 n oder 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung beschickt, je nachdem, ob weniger oder mehr als 100 γ Arsen zu bestimmen sind. Die Gasentwicklung ist nach etwa 35 min beendet. Wenn sich während dieser Zeit die Cerlösung vollständig entfärbt, pipettiert man vorsichtig noch 2 ml davon zu. Genügt diese Menge auch nicht, so kann noch ein drittes Mal Cer(IV)-sulfatlösung zugegeben

[1] Biochem. J. **37**, 598 (1943).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 880 (1949).

werden. Bei noch größerem Bedarf an Cerlösung wiederholt man besser die Bestimmung mit einem kleineren Teil der Probelösung. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird die Entbindungsröhre mit n Schwefelsäure abgespült und die Absorptionslösung zur Marke aufgefüllt. Man zentrifugiert zwecks völliger Klärung der Lösung und colorimetriert. Die erhaltenen Cer(IV)-werte werden von der angewandten Cer(IV)-menge in Abzug gebracht und die Differenz auf Arsen umgerechnet. Das Colorimeter wird mit Mischungen von 2 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und steigenden Mengen 0,01n $Ce(SO_4)_2$-Lösung (bis 2 ml), die auf 10 cm^3 verdünnt werden, geeicht.

Bis 100 γ Arsen wurden so mit einem mittleren Fehler von $\pm 1{,}8\ \gamma$ und 100 bis 700 γ Arsen mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 4\ \gamma$ bestimmt.

R. Lang.

Vanadium. Als neues hochempfindliches Reagens auf fünfwertiges Vanadium schlägt J. Hoste[1] *Diphenylbenzidin* vor, das mit dem Vanadat-Ion (und anderen Oxydationsmitteln) einen grünen Niederschlag bildet. In sehr verdünnter Lösung, d. h. unterhalb der Konzentration $1:10^5$, entsteht nur Gelbfärbung. Oxydationsmittel wie Gold(III)-, Chromat-, Permanganat-, Nitrat- und Nitrit-Ionen stören. Die Wirkung von Eisen(III)-Ion kann durch einen Zusatz von Kaliumfluorid unterbunden werden. Die Reaktion ist noch erkennbar bei einem tausendfachen Überschuß an Chrom(III)-, Titan(IV)-, Kobalt(II)- und Nickel(II)-Ion. Bei Abwesenheit anderer gefärbter Ionen läßt sich Vanadat-Ion damit noch in einer Verdünnung von $1:10^6$ nachweisen. Andere Diphenylverbindungen, wie 2,4-, 2′,4′-Tetraaminodiphenyl, 2,2′-Diaminodiphenyl und Diphenazon erwiesen sich für die Reaktion als unbrauchbar.

Ausführung: Auf einer Tüpfelplatte werden 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von Diphenylbenzidin in Eisessig und, bei Gegenwart von Eisen(III)-Ionen, ein Tropfen 10%iger wäßriger Kaliumfluoridlösung mit 1 Tropfen der angenähert neutralen Untersuchungslösung gemischt, worauf bei Gegenwart von Vanadat-Ion die angegebene Reaktion eintritt.

A. Eichler.

Die *gravimetrische Bestimmbarkeit* von Vanadin mittels gewisser Harnstoffderivate untersuchte J. Fídler[2]. Guanidincarbonat, Dicyandiamid und Dicyandiamidin geben in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Alkali- oder Ammoniummetavanadat gelb bis orangegefärbte Niederschläge. Nur mit Dicyandiamidin ist die Fällung des Vanadates bei nicht zu geringen Mengen desselben quantitativ. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der Formel $C_2H_4OH_6 \cdot HVO_3$.

Das gewogene Alkali- oder Ammoniummetavanadat wurde in 25 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 g Dicyanidamidinsulfat in 25 ml Wasser gefällt. Nach 24 Std wurde durch Papier filtriert, der Niederschlag mit 1%iger Dicyandiamidinsulfatlösung gewaschen, getrocknet, geglüht und als V_2O_5 gewogen. Bei 0,1—0,01 g V_2O_5 entsprachen die Werte der Theorie, bei 0,006—0,0003 g waren sie zu niedrig, der relative Fehler betrug bis zu 70%. Alkalichlorid, Alkalinitrat und Aluminiumchromat sind kaum von Einfluß. Schwefelsäure (mehr als 1 ml 0,2 n

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 36 (1949).

[2] Coll. czechoslov. chem. Commun. **14**, 28 (1949).

H_2SO_4), Alkalihydroxyd, Alkaliphosphat und Alkaliarsenat verhindern die quantitative Fällung. Alkaliwolframat und Ammoniummolybdat verursachen beträchtliche, Alkalichromat gibt mäßige Überwerte. R. Lang.

Für die Potentiometrische Manganbestimmung in Nichteisenlegierungen benutzen A. J. Busev und N. J. Dmitrieva[1] im wesentlichen die Methode von J. J. Lingave und K. Karplus[2], die auf der Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{III} mit $KMnO_4$-Lösung in neutraler pyrophosphathaltiger Lösung beruht. Da die Bestimmung in Gegenwart von Chrom, Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram, außerdem von Aluminium, Zink, Magnesium und Kupfer durchgeführt werden kann, ist die Methode auch anwendbar für die Bestimmung von Mangan in Bronzen, Messing und Duraluminium.

Man löst 0,5—1 g Legierung in 15—18 ml Säuregemisch, bestehend aus gleichen Teilen HNO_3 (1 : 1) und HCl (1 : 1), fügt zur Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ einige Tropfen konzentrierte HNO_3 zu und verdampft den Säureüberschuß. Die erhaltene Lösung wird filtriert und auf 250 ml verdünnt. 25 ml der verdünnten Lösung werden zu einer heißen Lösung von 10—12 g Natriumpyrophosphat in 100 ml Wasser zugegeben. Die klare Lösung wird mit einigen Tropfen verdünnter HNO_3 gegen Lackmus neutralisiert. In das Gefäß mit der neutralen Pyrophosphatlösung werden eine Platinelektrode und die Brücke einer gesättigten Kalomelelektrode eingetaucht und die Lösung mit $KMnO_4$-Lösung titriert. Bei Mangankonzentrationen höher als 5% wird eine 0,02 n $KMnO_4$-Lösung, bei niedrigeren Konzentrationen eine 0,002 n Lösung verwendet. Der Titrationsendpunkt wird durch den Ausschlag des Galvanometers angezeigt.

Nach Versuchen von N. A. Glebov[3] eignet sich das vorstehende Verfahren für die direkte Bestimmung kleiner und großer Mangangehalte (0,1 bis 95% Mn) in sehr verschiedenen Legierungen (legierten Stählen, Nichrom, Chromnickelmangan, Ferromangan), in Manganerzen, Schlakken usw. Trennungen von Lösungspartnern vor der Manganbestimmung sind nicht notwendig. Die bei der Analyse verwendeten Reagenzien (Säuren, Natriumhydroxyd) können stark mit Eisen verunreinigt sein, ohne daß die Genauigkeit der Manganbestimmung beeinflußt wird.

A. Trofimow.

Zur oxydimetrischen Bestimmung des Mangans und Kobalts kann nach O. Tomíček, Z. Šandl und V. Simon[4] die Umsetzung mit Ferricyanid in alkalischer, cyanidhaltiger Lösung herangezogen werden. Der der *Mangan*bestimmung zugrunde liegende Vorgang ist $Mn(CN)_6^{''''} + Fe(CN)_6^{'''} = Mn(CN)_6^{'''} + Fe(CN)_6^{''''}$.

Man versetzt 5—20 ml 0,1 n Mangansulfatlösung mit 20 ml 10%iger Ammoniumcarbonatlösung und 50 ml 25%iger Ammoniaklösung, die mit Wasserstoff gesättigt ist. Sodann bedeckt man das Lösungsgemisch mit einer 1,5 cm hohen Schicht von Benzol und leitet einen sanften Strom von Stickstoff während 15 min durch. Hierauf

[1] Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) **15**, 515 (1949.)

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**. 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948); vgl. auch diese Z. **130**, 270 (1950).

[3] Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) **15**, 609 (1949).

[4] Coll. czechoslov. chem. Commun. **14**, 20 (1949).

gibt man 2 g Kaliumcyanid, in wenig Wasser gelöst, zu und titriert potentiometrisch mit 0,1 n Kaliumferricyanidlösung. Die Potentiale stellen sich rasch ein. Der Potentialsprung beträgt 80—100 Millivolt. In 9 Versuchen ergaben sich Fehler von —0,8 bis +1,5%. Statt potentiometrisch kann man auch visuell auf Gelbfärbung titrieren.

Die umgekehrte Titration von Ferricyanid mit Mangan(II)-Salzlösung erfordert keinen Luftausschluß, immerhin empfiehlt es sich, die ammoniakalische, Ammoniumcarbonat enthaltende Ferricyanidlösung im Titrierbecher wie vorhin mit Benzol zu überdecken, um die Ammoniakdämpfe von der Bürettenspitze fernzuhalten. Andernfalls oxydiert sich ein wenig $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion in den austretenden Tropfen der Mangansulfatlösung. Man kann potentiometrisch oder visuell titrieren.

Die analoge Bestimmung von *Kobalt* gemäß der Gleichung $Co(CN)_6^{''''} + Fe(CN)_6^{'''} = Co(CN)_6^{'''} + Fe(CN)_6^{''''}$ ist nur mit Hilfe der umgekehrten Titration möglich, da nur in diesem Fall die Nebenreaktion $2\,Co(CN)_6^{''''} + 2\,H_2O = 2Co(CN)_6^{'''} + H_2 + 2\,OH'$ zu unterdrücken ist.

Zu 10 ml 10%iger Ammoniumcarbonatlösung gibt man 10—20 ml 0,1 n Kaliumferricyanidlösung und 50 ml konzentriertes Ammoniak. Dann bedeckt man mit einer Benzolschicht, gibt 2 g Kaliumcyanid zu und titriert potentiometrisch mit 0,1 n Kobaltsulfatlösung. In 10 Versuchen erhielten die Verfasser Fehler von —0,4 bis + 0,2%. Das Umschlagspotential ist das gleiche wie bei der Manganbestimmung.

Ist die vorgelegte Ferricyanidlösung im Überschuß und titriert man diesen mit 0,1 n Kobaltsulfat- oder 0,1 n Mangansulfatlösung zurück, so kann man Kobalt, oder Mangan, oder die Summe von Kobalt und Mangan auch indirekt bestimmen. Kupfer und Eisen stören. Zink, Cadmium und geringe Mengen von Aluminium, Titan und Chrom(III) sind ohne nachteilige Wirkung. R. Lang.

Physikalisch-chemische und analytische Eigenschaften des Rheniums wurden von S. Tribalat[1] untersucht. Aus der umfangreichen Arbeit seien im folgenden die Beobachtungen herausgegriffen, die zur Ausarbeitung analytischer Nachweis- und Bestimmungsmethoden führten.

1. *Katalytische Eigenschaften des Rheniums* in Lösung. Perrhemat wird durch Zinn(II)-chlorid leicht zu Re V reduziert. Diese Stufe wird durch Oxydationsmittel wie Luftsauerstoff, Perchlorsäure, Arsensäure, Tellursäure u. a. rasch oxydiert, weswegen Perrhenat die Reaktionen dieser Stoffe mit Zinn (II)-chlorid katalysiert. Die katalytische Reduktion der Arsensäure liegt einem schon früher beschriebenen Verfahren zur Bestimmung dieser Verbindung zugrunde[2]. Dagegen besitzt die katalytische Reduktion der Perchlorsäure kein Interesse zur Bestimmung von Perchlorat, weil diese Reaktion selbst unter den günstigsten Bedingungen der Temperatur und der Konzentrationen zu ihrem quantitativen Ablauf immerhin noch gegen 24 Std benötigt. Man kann aber auf diese Reaktion in Verbindung mit der katalytischen Oxydation von Methylenweiß einen Nachweis von Rhenium gründen.

[1] Ann. de Chim. **4**, 289 (1949), vgl. Analytica Chimica Acta, **3**, 113 (1949).

[2] Tribalat, S.: Analytica Chimica Acta, **1**, 149 (1947); vgl. diese Z. **130**, 259 (1950).

In ein Prüfrohr bringt man etwas Ammoniumperchlorat, etwa die gleiche Menge Weinsäure, 0,5—1 ml n-Perchlorsäure und 1—2 Tropfen Methylenblaulösung. Man erwärmt und entfärbt eben mit Zinn (II)-chloridlösung. In ein anderes Reagensrohr bringt man 1—2 Tropfen der auf Rhenium zu prüfenden Lösung, 0,5 ml n Schwefelsäure, 1 Tropfen Methylenblaulösung und entfärbt in der Wärme mit Zinn (II)-chloridlösung. Man mischt den Inhalt beider Röhren. In Gegenwart von Rhenium färbt sich die Lösung blau. Erfassungsgrenze: etwa 0,1 γ Rhenium.

Molybdän stört nicht bis zu einem Grenzverhältnis Mo:Re $\sim$ 250. Kupfer und Eisen verzögern stark das Erscheinen der Blaufärbung, die bei dem Verhältnis Re:Cu $\sim$ 10000 erst nach mehreren Stunden und bei dem gleich großen Verhältnis Fe:Re erst nach 1 Tag auftritt, so daß in diesen Fällen einige Sicherheit im Nachweis nur durch den Vergleich mit einer Blindprobe gegeben ist. Ein weiterer Nachweis von Rhenium, der auf der in seiner Gegenwart erfolgenden Reduktion von Tellursäure durch Zinn (II)-chlorid beruht, wurde bereits von N. S. Poluektov[1] beschrieben.

2. *Trennung des Rheniums von Molybdän* durch Extraktion und Bestimmung des extrahierten Rheniums. H. H. Willard und G. Smith[2] fällen Perrhenat mit Tetraphenylarsoniumchlorid $(C_6H_5)_4$ AsCl als schwer lösliches $(C_6H_5)_4$ As ReO_4. Tribalat fand nun, daß dieses Salz in Chloroform viel leichter löslich ist als in Wasser und durch Chloroform quantitativ extrahiert werden kann. Selbst wenn Perrhenat in so geringer Menge vorhanden ist, daß es in Wasser nicht mehr niedergeschlagen wird, kann man es mit Hilfe der organischen Base und von Chloroform vollständig extrahieren. Da nun 6wertiges Molybdän in alkalischer Lösung bei p_H 7 bis 13 weder durch $(C_6H_5)_4$ As Cl gefällt wird, noch in dessen Gegenwart durch Chloroform extrahierbar ist, ist durch die Extraktion der Weg gegeben, um auch Spuren von Rhenium von praktisch beliebig großen Mengen von Molybdän zu trennen. Das durch Rechnung und Versuch bestimmte scheinbare Teilungsverhältnis $\frac{(C_6H_5)_4\,As\,ReO_4\,CH_3Cl}{ReO_4'\,H_2O}$ erwies sich als proportional der Konzentration der $(C_6H_5)_4$ As-Ionen in der wäßrigen Phase und verkehrt proportional der Konzentration der Cl′-Ionen. Wenn der Überschuß des Reagenses genügend groß ist, ist das scheinbare Teilungsverhältnis unabhängig von der Menge des Rheniums.

Die sich an die Extraktion schließende colorimetrische Bestimmung des Rheniums verlangt den umgekehrten Weg, nämlich den Übertritt des Perrhenates in die wäßrige Phase, was durch Schütteln des Chloroformauszuges mit konzentrierter Salzsäure erreicht wird. Salzsäure vermindert das scheinbare Teilungsverhältnis auf einen ganz kleinen Betrag. In der wäßrigen Phase wird das Rhenium in den roten Thiocyanatkomplex übergeführt, den man mit Isoamylalkohol ausschüttelt. Dieser bildet mit dem Chloroform eine Phase, welche colorimetriert wird.

Bestimmung des Rheniums im Molybdänglanz: 1 g Probe wird in einem 200 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben am Wasserbade mit rauchender Salpetersäure zersetzt. Man überspült in eine Porzellanschale und verdrängt am Wasserbade die

[1] Ž. priklad. Chim. (J. angew. Chem.) (Russisch), **9**, 2312 (1936); **11**, 534 (1938); **15**, 695 (1941).

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 186, 305 (1939).

Salpetersäure durch Salzsäure, ohne jedoch zur Trocknis zu verdampfen. Die auf 2 ml eingeengte Lösung wird durch 10 n Sodalösung zunächst neutralisiert und schließlich auf p_H 8—9 gebracht. Die Lösung wird hierauf in einer geeichten Meßröhre auf 20 ml verdünnt. 5 ml dieser Lösung bringt man in Fläschchen, fügt 0,5 ml einer 0,05 m Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid und 10—15 ml Chloroform zu und schüttelt mehrere Minuten lang. Dann dekantiert man, schüttelt den Chloroformauszug mit entwässertem Calciumchlorid und filtriert durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter. Das Filtrat wird nochmals mit Calciumchlorid behandelt und filtriert. Das Filter wird kurz mit Chloroform nachgewaschen. Die Chloroformlösung wird hierauf am Wasserbad auf 0,5—1 ml eingedampft und in einem Prüfrohr mit 1—2 ml konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Man fügt sodann 0,2 ml einer 20%igen Lösung von Ammoniumthiocyanat und 0,2 ml einer 10%igen Lösung von Zinn (II)-chlorid in konz. Salzsäure zu und schüttelt nach jeder Zugabe. Die Lösung wird nun mit 1 ml Isoamylalkohol extrahiert und die Färbung mit einer bekannten Perrhenatlösung verglichen, die auf die gleiche Weise im salzsauren Medium mit Thiocyanat- und Zinn (II)-chloridlösung behandelt und mit dem gleichen Volumen eines Gemisches aus Chloroform und Isoamylalkohol extrahiert wurde. Wird mit 5 ml der Probelösung keine Rotfärbung erhalten, dann wiederholt man die Operationen mit den restlichen 15 ml. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 1—2 γ Rhenium auf 1 g Mineral und ist durch die Empfindlichkeit der Thiocyanatreaktion gegeben. Durch einige, in der Originalabhandlung nachzulesende Abänderungen kann die Empfindlichkeit auf 2 γ Rhenium in 10 g des Minerals gesteigert werden. R. Lang.

Über die Reaktionsfähigkeit von innerkomplex gebundenem Palladium und einen neuen spezifischen Nachweis von Cyanid in alkalischer Lösung berichten F. Feigl und H. E. Feigl[1]. Lösungen von Palladium-Dimethylglyoxim und Palladium-Salicylaldoxim in Alkalilauge oder Ammoniak sind in bezug auf viele Reaktionen des Palladiums sowie des organischen Anteiles maskiert. In alkalischen Lösungen erfolgt auf Zusatz von Alkalicyanid eine Demaskierung unter Freilegung der innerkomplexbildenden organischen Komponenten, wohingegen Palladium in den Cyanokomplex $[Pd(CN)_4)]''$ übergeht. Das demaskierte Dimethylglyoxim ist durch Nickelsalzlösung nachzuweisen, womit ein empfindlicher Cyannachweis gegeben ist.

Erforderliche Reagenzien: Reagens A. Reinstes Palladium-Dimethylglyoxim (durch Fällung schwach saurer $PdCl_2$-Lösung mit Dimethylglyoxim-Lösung, Filtrieren und Waschen zu bereiten) wird mit 3 n KOH-Lösung geschüttelt und filtriert. Die Lösung ist beständig und kann zum Tränken von Reagenspapier dienen, das zum Nachweis von gasförmigem Cyanwasserstoff gebraucht wird. Reagens B. 0,5 n Nickelchloridlösung, gesättigt mit Ammoniumchlorid. *Ausführung des Cyannachweises:* Ein Tropfen der Reagenslösung A wird auf eine Tüpfelplatte gebracht, dann wird 1 Tropfen der alkalischen Probelösung und zuletzt 1 Tropfen der Reagenslösung B zugegeben. Je nach der Cyanidmenge entsteht ein roter oder orange gefärbter Niederschlag. Erwartet man sehr geringe Cyanidmengen, dann ist ein Blindversuch notwendig. Nachweisempfindlichkeit 0,2 γ Cyanid. Konzentrationsempfindlichkeit 1:250000. Der neue Cyannachweis scheint zur Feststellung im Leuchtgas geeignet zu sein.

Versuche der Verfasser, einen CO-Nachweis auf die Umsetzung mit Innerkomplexsalzen des Palladiums zu gründen, waren erfolglos. Die

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 300 (1949).

Komplexverbindungen des Palladiums mit Dimethylglyoxim (Benzildioxim, Furildioxim), Salicylaldoxim oder 8-Oxychinolin treten weder in fester noch in gelöster Form mit Kohlenoxyd in Redox-Reaktion ein. Palladiumoxinat ist in Alkalicyanid unlöslich, obwohl es aus cyanidhaltigen Palladiumlösungen nicht fällbar ist. Eine Erklärung dieses „falschen Gleichgewichtes" wird versucht. R. Lang.

Fällungsmaßanalytische Bestimmungen mit Adsorptionsindikatoren[1]. *Silber-Ionen* und *Halogen-Ionen* lassen sich nach R. C. Mehrotra[2] sehr gut mit *Kongorot* als Adsorptionsindikator titrieren. Kongorot (Diphenyl-bis-azo-α-Naphthylamin-4-sulfosäure) besitzt mit seinen 2 Amino- und 2 Sulfogruppen amphoteren Charakter und zeigt bekanntlich einen scharfen Farbenumschlag von rot in blau im p_H-Bereich 3—5. Der Farbumschlag ist auch bei Fällungsreaktionen zu beobachten. Die positiv geladenen Silberhalogenidteilchen haben ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen für die roten Indikator-Anionen, die negativ geladenen Teilchen adsorbieren dagegen die blauen Indikator-Kationen. Kongorot ist also im Gegensatz zu den bisher verwendeten Farbstoffen sowohl für die Titration der Halogenid-Ionen mit Silberionen als auch für die umgekehrte Titration geeignet. Voraussetzung für das Eintreten eines scharfen, reversiblen Umschlags ist, daß die Titration im p_H-Bereich von 3—5 ausgeführt wird, in welchem sowohl die basische als auch die saure Form des Farbstoffs vorhanden sind. Die Einstellung dieses p_H-Bereiches erfolgt bei neutralen Lösungen durch Zusatz von 0,001 n Salpetersäure zu der mit einem Tropfen Indikator versetzten Lösung bis zur Violettfärbung. Die Schärfe und Umkehrbarkeit des Farbwechsels am Endpunkt der Fällungs-Titration können durch den schon von J. M. Kolthoff[3] für derartige Titrationen empfohlenen Zusatz eines Schutzkolloides verbessert werden. Der Verf. empfiehlt hierfür Dextrin, und zwar 1 ml einer 1%igen Lösung auf je 5 ml zu titrierender Flüssigkeit. Den Indikator verwendet er als 0,2%ige wäßrige Lösung des umkrystallisierten Farbstoffs, von der je 1 Tropfen auf 10 ml der zu titrierenden Lösungen zugesetzt wird. Beim Titrieren von Silber-Ion mit Halogen-Ion darf der Indikator erst kurz vor dem Endpunkt zugefügt werden, weil der Umschlag sonst unscharf wird. Werden etwa 0,1 n Chloridlösungen mit Silbernitratlösung titriert, dann koaguliert das Silberchlorid kurz vor dem Endpunkt, und die Teilchen nehmen eine schmutzig-blaue Farbe an. Genau am Äquivalenzpunkt genügt ½ Tropfen Silbernitratlösung, um die Farbe derselben nach rot umschlagen zu lassen. Umgekehrt schlägt die Farbe des Silberchloridniederschlages beim Titrieren von Silber-Ion mit Chloriden genau im Äquivalenzpunkt von rot nach blau um. Dies gilt bis herab zu 0,02 n Lösungen. Die Titration von Thiocyanat unterscheidet sich von der des Chlorids beim Einhalten des angegebenen p_H-Bereiches

[1] Vgl. auch diese Z. **130**, 436 u. 437 (1950).
[2] Analytica Chimica Acta **2**, 36 (1948); vgl. Current Science **16**, 345 (1947).
[3] Diese Z. **71**, 235 (1927).

im wesentlichen nur dadurch, daß die Fällung eine größere Neigung zur Koagulation zeigt, was selbst nicht durch die Zugabe von Dextrin beeinflußt werden kann. Die Titration ist noch bis zu einer Verdünnung von 0,004 n scharf, während umgekehrt bei der Bestimmung von Silber-Ion mit Rhodanidlösung noch 0,01 n Lösungen gut titriert werden können. Beim Titrieren von Bromiden und Jodiden verhält sich der Indikator ähnlich wie bei Thiocyanaten, namentlich in sehr verdünnten Lösungen bis herab zu 0,004 n. In konzentrierteren, etwa 0,1 normalen Lösungen, muß man zur sicheren Erkennung des Umschlages in der koagulierten Masse in der Nähe des Endpunktes nach jedem Tropfen Silbernitratzusatz gut umrühren. Durch Zugabe von 1 ml 1%iger Dextrinlösung auf je 5 ml der zu titrierenden Lösung tritt der Umschlag in der homogenen Phase ein. Titrationen von Jod-Ionen können noch in 0,001 n Lösungen ausgeführt werden, während umgekehrt solche von Silber-Ionen mit Jodidlösungen bis zu einer Verdünnung von 0,005 n scharfen Umschlagspunkt zeigen.

Die Titration von *Brom- und Jod-Ionen mit Silbernitrat* unter Benutzung von Adsorptionsindikatoren kann nach R. C. Mehrotra[1] außer in neutraler oder saurer Lösung auch in schwach *ammoniakalischer Lösung* ausgeführt werden. Die Ammonium-Ionen stören nicht, und die Durchführung der Analyse ist einfach, da man nicht an die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes gebunden ist, sondern zu der sauren oder neutralen Lösung nur Ammoniak zuzugeben braucht, bis sie schwach danach riecht. Als Adsorptionsindikator dient *Bromphenolblau*. Für die *Titration von Chlor-Ion* mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung eignet sich nach früheren Versuchen des Verf.[2] *Resorcinchinolin* als Adsorptionsindikator, was mit der geringen Löslichkeit der Silber-Chinolinverbindung zu erklären ist. Auch die Bindung zwischen Bromphenolblau und dem Silber-Ion scheint sehr fest zu sein; sie wird, wie besondere Versuche zeigten, weder durch Säure- noch durch Ammoniakzusatz gelöst. Zwar wird der adsorbierte Farbstoff durch Säure gelb, doch die Bindung wird dabei, wie sich durch Ammoniakzusatz zum abfiltrierten Niederschlag beweisen läßt, nicht gelöst. Diese Erscheinung kann damit erklärt werden, daß die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiv geladenen Silberhalogenidteilchen und dem Anion des Farbstoffs je nach der Art des Farbstoffs verschieden groß ist. Die Silberhalogenid-Fluorescein-Adsorption z. B. wird durch die geringste Spur von Säure oder Ammoniak gelöst, während z. B. *Kongorot*[3] ebenso wie *Resorcinchinolin* oder *Bromphenolblau* sehr fest gebunden sind. Der vom Silberhalogenid adsorbierte Farbstoff Kongorot wechselt seine Farbe bei Säure- oder Ammoniakzusatz genau so wie er es als p_H-Indikator tut.

---

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 78 (1949).

[2] Mehrotra, R. C.: Proc. Nat. Acad. Sci. India **15**, 148 (1946).

[3] Mehrotra, R. C.: Current Sci. **16**, 345 (1947); Analytica Chimica Acta **2**, 36 (1948).

Für die argentometrische Titration von *Thiocyanat* sind nach R. C. Mehrotra[1] *Bromthylmolblau*, *Bromkresolpurpur und Bromphenolblau* als Adsorptionsindikatoren geeignet. Man versetzt je 10 ml der zu titrierenden Rhodanidlösung mit 2 Tropfen der 0,1%igen alkoholischen Lösungen der Indikatoren.

Mit *Bromthymolblau* (Dibromthymolsulfophthalein) entsteht zunächst nur an der Eintropfstelle der Silbernitratlösung eine vorübergehende Blaufärbung. Im Äquivalenzpunkt wird der bis dahin farblose Thiocyanatniederschlag durch Zusatz eines halben Tropfens 0,1 n Silbernitratlösung blau. Der Endpunkt ist in 0,1 n Lösungen sehr scharf und reversibel. Die Titration wird bei p_H 7 durchgeführt. 0,01 n Lösungen geben keinen scharfen Endpunkt mehr.

Bromkresolpurpur (Dibrom-o-kresolsulfophthalein) verursacht im Endpunkt der Titration eine plötzliche Grünblaufärbung des Niederschlags, während die bis dahin violett gefärbte überstehende Flüssigkeit gleichzeitig entfärbt wird. Der Umschlag ist schärfer erkennbar als der mit Bromthymolblau. In Lösungen mit niedrigeren p_H-Werten als 7 wird der Umschlag unscharf. In etwa 0,01 n Lösungen koaguliert der Silberrhodanidniederschlag nicht, aber es tritt noch ein scharfer Farbumschlag der Suspension von Purpur nach Grün ein.

Bromphenolblau (Tetrabromphenolsulfonphthalein) wurde bereits von I. M. Kolthoff[2] für die Titration von Chlorid- und Jodid-Ion mit Silbernitrat, von V. Zombory[3] für die Titration von Chlorid- und Bromid-Ion mit Quecksilber(I)-salzlösungen und von R. C. Mehrotra[4] für die Bestimmung von Thallium-Ion verwendet. Bromphenolblau zeigt die gleichen Umschlagfarben wie Bromkresolpurpur; der Endpunkt ist noch mit 0,004 n Lösungen gut erkennbar. Auch zeichnet sich dieser Indikator dadurch aus, daß er noch in relativ sauren Lösungen bei p_H-3 verwendbar ist. In diesen Lösungen bleibt die überstehende Suspension farblos, solange noch Thiocyanat-Ion im Überschuß vorhanden ist, und wird im Endpunkt blau.

Weitere von R. C. Mehrotra für die Rhodanidtitration empfohlene Adsorptionsindikatoren sind *Succinyl-Fluorescein*[5], *Resorin-Chinolein* und *Cinchomeronein*[6] und ihre *Bromderivate*[7], sowie *Kongorot*[8].

A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. Ursula Feldmann. R. Klockmann, H. Freytag. H. Zellner. A. Grohmann. A. Trofimow.

Literatur. W. Langenbeck: *Lehrbuch der organischen Chemie.* Achte, verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 541 Seiten mit 5 Abbildungen

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 69 (1949).
[2] Diese Z. **71**, 235 (1927).
[3] Z. anorgan. Chem. **184**, 237 (1929); **215**, 255 (1933); vgl. diese Z. **82**, 466 (1930); **99**, 434 (1934).
[4] Nature **161**, 242 (1948).
[5] Mehrotra, Tewari u. Dube: Indian Chem. Soc. **24**, 165 (1947).
[6] Proc. Nat. Acad. Sci., India **15**, 148 (1946).
[7] Proc. Nat. Acad. Sci., India **16**, 31 (1947).
[8] Current Sci. **16**, 345 (1947); Analytica Chimica Acta **2**, 36 (1948).

im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1949. Preis geb. DM 15,—.

Der vor kurzem an dieser Stelle[1] angekündigten 7. Auflage des Lehrbuches der organischen Chemie von Langenbeck ist nun bereits die achte Auflage gefolgt. Sie ist gegenüber der letzten Auflage nur wenig verändert. Ein Abschnitt über die Elektronentheorie der chemischen Bindung ist neu aufgenommen worden. Weiter sind verschiedene kurze Ergänzungen angebracht worden, so über die Silikone, über die Synthese nach Reformatski, über das Pervitin usw.

Die zunehmende Beliebtheit, deren sich das Lehrbuch von Langenbeck erfreut, zeigt sich in der raschen Aufeinanderfolge der einzelnen Auflagen. Eine besondere Empfehlung des ausgezeichneten Werkes erübrigt sich deshalb. A. Kurtenacker.

1. Elementaranalyse.

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird von Friedrich O. Fischer[2] beschrieben. Diese Modifikation der Pregl'schen Mikrobestimmung für Kohlenstoff und Wasserstoff kann

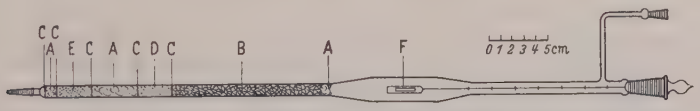


Abb. 1. Verbrennungsrohr. *A* Silberwolle; *B* Kupferoxyd; *C* Asbest; *D* Bleichromat; *E* Bleidioxyd; *F* Platinrohr.

unter Benutzung eines vollautomatischen Verbrennungsverfahrens für sehr kleine Proben angewandt werden, wobei der Fehler kleiner als $\pm$ 0,3% abs. ist. Mit Proben von 10—20 mg und halbautomatischem Arbeitsgang kann eine Genauigkeit von $\pm$ 0,02% abs. erreicht werden.

Schwankungen des Nullpunktes der Mikrowaage werden weitgehend dadurch aufgehoben, daß man Aluminiumplatten (300×210×25 mm) ins Innere des Gehäuses legt. Reiter und Gewichte bestehen ebenfalls aus Aluminium, und die Tarierflaschen werden mit Glaskugeln gefüllt. Nur wenn die Dichten der Proben wesentlich von der des Aluminiums abweichen, sind Vakuumkorrektionen notwendig. Der Verbrennungsofen und die Heizung für den temperaturkonstanten Raum befinden sich, getrennt durch 20 mm Asbest, in einem Porzellanrohr von 250 mm Länge und 70 mm Durchmesser. Das Ganze ist auf einem Pertinaxkasten befestigt, der alle Instrumente zur Kontrolle und Konstanthaltung der Temperatur enthält. Voltmeter, Amperemeter und Mikrozeitmesser sind an der Vorderseite des Kastens befestigt. Der temperaturkonstante Raum besteht aus Aluminium, ist 60 mm lang und hat einen Durchmesser von 35 mm. Er hat eine Bohrung für das Verbrennungsrohr und eine für das Kontaktthermometer. Die Heizung ist mit der des Verbrennungsofens in Serie geschaltet, so daß die Temperatur des Ofens gleichzeitig kontrolliert wird. Die Temperatur des temperaturkonstanten Raumes wird bei etwa 200° C ($\pm$0,5°) und die des Ofens bei etwa 700° C ($\pm$2°) gehalten. Das Verbrennungsrohr (Abb. 1) besitzt eine pfeifenförmige Erweiterung (100 mm lang

[1] Vgl. diese Z. **129**, 296 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 827 (1949).

und 22 mm Durchmesser) zur Durchmischung der Dämpfe mit Sauerstoff vor dem Eintritt in die Verbrennungszone. Das Platinrohr F (30 mm lang und 7 mm Durchmesser) ist mit dem Stopfen des Verbrennungsrohres durch einen 170 mm langen Platindraht (1,5 mm Durchmesser) verbunden. In diesem Rohr befindet sich das Platinschiffchen oder eine Glascapillare. In das Rohr ist ein Fenster von der Größe des Schiffchens geschnitten, so daß die Substanz während des Heizens beobachtet werden kann. Das Verbrennungsrohr ist vom Verbrennungsofen bis 220 mm vor dem Stopfen mit einem Chromnickelheizdraht umwickelt, aber so, daß zwischen den Windungen eine Beobachtung der Probe möglich ist. Das umwickelte Stück ist von einem Supremaxglasrohr (220 mm lang und 24 mm innerer Durchmesser) umgeben. Der automatische Verdampfungsapparat besteht aus einem Druckregler und einem von einem Elektromotor betriebenen Rheostaten. Der Rheostat ist durch Heizdraht mit dem Stromkreis verbunden. Mit langsam abnehmendem Widerstand steigt die Temperatur in der Verdampfungszone konstant an. Der Temperaturanstieg soll 6° C pro Minute betragen. Wenn die Verdampfung zu schnell geht, schaltet der Druckregler über ein Relais den Heizdraht ab und kehrt durch einen Kommutator den Motor um, so daß der Widerstand zunimmt. Für die Bestimmung von Substanzen, deren Verhalten bei der Verbrennung noch nicht bekannt ist, wird der Apparat halbautomatisch bedient und die Geschwindigkeit des Motors manuell so variiert, daß die Verbrennung langsam abläuft. Flüssige Proben werden in verhältnismäßig große Capillaren eingewogen. Die Luftblase in der halbgefüllten Capillare treibt die Flüssigkeit beim Erhitzen aus. Um eine stufenweise Durchmischung mit Sauerstoff zu erreichen, wird die Capillare in ein Quarzrohr (35 mm lang und 4 mm innerer Durchmesser) gebracht, das mit Quarzwolle gefüllt ist. Die Füllung des Verbrennungsrohres besteht aus den von Pregl benutzten Reagenzien, aber in feinerer Verteilung. Zur Absorption von Wasser dient Phosphorpentoxyd-Bimsstein, zur Kohlendioxyd-Absorption Ascarit. Die Absorptionsröhren sind untereinander und an das Verbrennungsrohr durch eine einzige Stahlfeder gehalten.

Um die Kondensation größerer Feuchtigkeitsmengen zu vermeiden, befindet sich eine halbzylindrische Heizung (40 mm lang, aus einem Kupferrohr von 7 mm Durchmesser geschnitten) unter dem Wasserabsorptionsrohr. Als Mariottesche Flasche werden zwei 200 ml-Meßzylinder benutzt, die sich übereinander an einem Stab befinden, der gedreht werden kann. Nach Auswechseln der Gummiverbindung und Umdrehen ist das Gefäß gleich für die nächste Analyse bereit. Die eigentliche Verbrennung dauert 15—20 min. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes beträgt 5 ml pro Minute, die des Luftstromes 8—10 ml pro Minute. Im Ganzen werden 140—150 ml Luft benötigt. Eine Einzelbestimmung braucht etwa 1 Std, Serienbestimmungen brauchen je 45—50 min. Auch stark flüchtige, sublimierende und detonierende Substanzen können automatisch verbrannt werden. Ursula Feldmann.

Ein modifizierter Dumas-Apparat zur Stickstoffbestimmung kann nach Angaben von W. K. Noyce[1] aus einfachen Laboratoriumsmitteln zusammengestellt werden; er soll auch in der Hand weniger geübter Kräfte und bei überdies halbem Zeitbedarf ausgezeichnete Resultate ergeben (Abb. 1). Die Grundlinien der apparativen Anordnung dürften bereits aus der Abb. zu erkennen sein. Besonders hervorzuheben sind a) die Gestaltung des CO_2-Entwicklers, dessen *vor*geschaltete 2 Flaschen mit dest. Wasser gefüllt und danach mit CO_2 überspült werden, um ein Eindringen von Luft in den Kipp-Apparat sicher zu vermeiden. Die nachgeschalteten *leeren* Flaschen dienen als Schutz gegen das nicht

[1] Analytic. Chemistry **21**, 877 (1949).

seltene Zurücksteigen. Mit Rücksicht hierauf sollen auch (in der Abb. nicht gezeichnet) die Rücksteigerohre der Wasser- und Schwefelsäureflasche möglichst weit (etwa 9 mm) und am Ende horizontal abgebogen sein; b) ein Quecksilbersperrventil *G*, das bei Überdruck im Verbrennungsrohr einen Rückstrom der Gase in Richtung des KIPP-Apparates verhindern soll; c) die Anordnung der Dreiwegehähne *A*, *B*, *C*, *D* und *E*, die ein Einleiten von Kohlendioxyd von beiden Enden des Verbrennungsrohres aus und die unabhängige Entnahme von CO_2 über ein Zweigrohr *A*—*D* (6 mm ⌀) zwecks Prüfung im Azotometer gestattet; d) eine etwas abgeänderte Dimensionierung (33 ml)

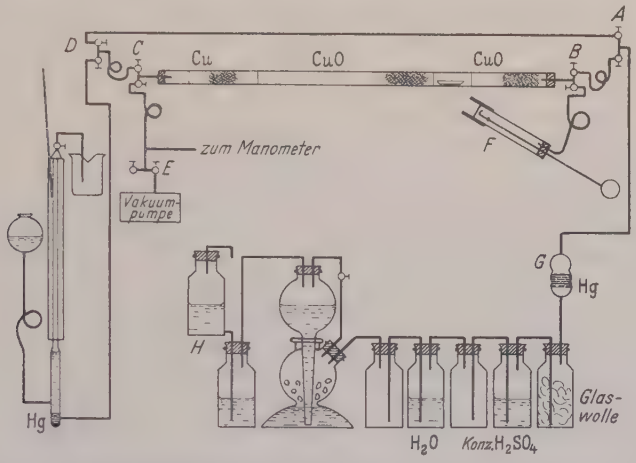


Abb. 1. Stickstoffbestimmungsapparat nach W. K. NOYCE.

und Teilung (0,1 ml) des Azotometers, deren größere Genauigkeit sich als ausgesprochen günstig erwiesen hat. — Der als *F* eingezeichnete Apparateteil stellt ein zwar nicht unerläßliches, aber nützliches Hilfsgerät zur erleichterten Beschickung dar, und zwar aus einem Stück (150 mm) Verbrennungsrohr mit endwärts aufgeschobenem Schlauchstück bzw. Gummistopfen bestehend (der letztere mit durchgeführtem verschiebbarem Drahthaken und einem Schlauchanschluß von Hahn *B* aus versehen).

Die Anwendung gestaltet sich wie folgt: Das zur Analyse vorbereitete (aber noch nicht die Probe enthaltende) Verbrennungsrohr wird in Richtung A-D-C-B-F mit Kohlendioxyd durchspült, wobei unter senkrechter Befestigung von F (Gummistopfen unten) innerhalb 2—3 min auch dieses Rohr von Luft befreit ist. Nach Entfernen des in der Abbildung rechten Gummistopfens wird an dessen Stelle das Schlauchende von F übergezogen und alsdann mittels des Hakens die Kupferoxydspirale entfernt. Nun wird F vorübergehend mit einem Gummistopfen verschlossen, die Probe in das Verbrennungsrohr eingeführt und die Spirale aus dem inzwischen wieder angeschlossenen Gerät F nachgeschoben. Nach abermaligem Abschalten von F, Verschließen des Rohres mit dem endgültigen Stopfen und einer CO_2-Spülung in Richtung B—C (2–3 min) wird die Verbrennung, wie üblich, begonnen,

sobald Mikroblasen auftreten. — Es werden nähere Einzelheiten über eine rationelle Benutzungstechnik mitgeteilt, bei der sich z. B. 4 aufeinanderfolgende Proben innerhalb 4 Std, z. T. noch schneller bestimmen lassen. Belegdaten von 4 Substanzen (Anthranilsäure, Phenylhydrazin, Anilin, Benzamid) weichen um höchstens 0,2% (absolut) vom Sollwert ab; größte Streuung innerhalb der Doppelbestimmungen 0,1% (abs.). Die Methodik erscheint ohne weiteres auch auf Halbmikromengen übertragbar. R. KLOCKMANN.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Über die Verwendung des Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion (auf Rotenon) zum Nachweis weiterer organischer Verbindungen berichtet in einer 4. Mitteilung E. P. HÄUSSLER[1]. Nach seinen Feststellungen liefert die Reaktion rote Färbungen mit phenolische OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen, während N-haltige organische Substanzen gelbe Färbungen geben. Allerdings wurde gefunden, daß Benzilsäure, als einzige der untersuchten N-freien Verbindungen gleichfalls gelbe Färbung zeigt. Rote bis rotviolette Färbungen[2] ergeben Substanzen auch ohne Phenolgruppen: Benzoin, Heliotropin, Teresantalsäure, Pseudojononhydrat, Malonsäure und Monobenzylmalonsäure. Gelbe Färbung tritt auf bei Alloxan, Barbitursäure, Aneurin, Guanin, Harnsäure, vorübergehend bei Theobromin und Coffein, bei denen das Gelb in undeutliches Violett bzw. Gelbgrün umschlägt. Pyridin reagiert nicht, hingegen ergeben Nicotinsäure, Chinolin und 2-Phenylcinchoninsäure starke gelbe Färbung. Diacetyldioxim färbt sich erst beim Erwärmen mit dem Reagens gelb. Beim Diphenylthioharnstoff geht das Gelb bald in Gelbgrün über. Pentamethylentetrazol reagiert negativ. Zimt- und Mandelsäure färben sich mit dem Reagens rein grün. H. FREYTAG.

Um kleine Mengen Essigsäureanhydrid in Essigsäure zu bestimmen, wird von G. BENSON und R. M. KITCHEN[3] ein halbquantitatives Verfahren angegeben, das gegenüber anderen Arbeitsweisen auch in ungeübten Händen schnell und bis 0,05% genau arbeitet. Das Verfahren hat praktische Bedeutung, weil schon kleine Gehalte an Essigsäureanhydrid in Eisessig beträchtliche Korrosionen an Aluminiumgefäßen und -leitungen veranlassen, die in steigendem Maße in der Eisessigfabrikation angewendet werden.

Benötigte Reagenzien: Lösung I: 5%ige Lösung von Anilin in Pyridin; Lösung II: 1%ige Lösung von doppelt dest. Furfuraldehyd in Essigsäure. Man mischt 1 ml von I mit 10 ml Muster, läßt 1 min stehen und fügt dann 1 ml von II hinzu. Ist kein oder weniger als 0,5% Anhydrid in der Essigsäure vorhanden, so entsteht eine kirschrote, über 0,5% eine schwach strohgelbe Färbung. Für Konzentrationen bis 0,05% herab nimmt man 0,1 ml von I auf 10 ml Muster. Man vergleicht mit frisch bereiteten Standardfarblösungen mit 0,0, 0,1, 0,2 usw. % Anhydrid. Folgende Stoffe, die häufig in Handelssorten anwesend sind, stören nicht: Äthylidendiacetat, Cu-Acetat, Acetaldehyd bis 1% und Wasser bis 10%. H. ZELLNER.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 143 (1949).
[2] HÄUSSLER, E. P.: Diese Z. **53**, 367 (1914).
[3] Canad. J. Res. Sect. F. **27**, 266 (1949).

Als Entbleiungsmittel bei der Zuckerbestimmung aus Rohrzuckersäften durch Polarisation nach CLERGET ist bisher u. a. wasserfreie Soda, Kaliumoxalat oder Natriumphosphat vorgeschlagen worden. Vom Internationalen Komitee für einheitliche Methoden der Zuckeranalyse wurde versuchsweise die Methode von JACKSON-GILLIS empfohlen[1], die jedoch bei Anwesenheit von Amiden und Aminosäuren unzuverlässig ist und durch das Verfahren der Hefe-Inversion zu ersetzen ist. Alle Schwierigkeiten lassen sich aber in jedem Falle vermeiden, wenn man nach dem Vorschlage von S. V. RAMANAIAH und C. NARASINGARAO[2] Kaliumchromat als Entbleiungsmittel im CLERGET-Verfahren verwendet.

Saccharose wird nach CLERGETS Formel berechnet als

$$S = \frac{100(D-I)}{143{,}2 - 0{,}0676\,(m-13) - \frac{T}{2}},$$

wobei $S = \%$ CLERGET-Saccharose, $D =$ Ablesung der direkten Polarisation, $I =$ Ablesung der Inversion, $T =$ °C der Inversionslösung, $m =$ Normalgewicht der Zuckereinwaage, 26 g in 100 g Lösung, entsprechend 13 g halbnormal[3]. Während ungenügende Ausfällung von $PbCl_2$ wie auch ein Überschuß der Entbleiungsmittel bisher zu fehlerhaften Ablesungen der Inversionslösung führten, läßt sich mit Kaliumchromat durch Tüpfelung mit $AgNO_3$ die richtige Entbleiungsmenge genau abstimmen. Wie an Beispielen gezeigt wird, arbeitet die Methode innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen zuverlässig im Gegensatz zur Entbleiung mit Na-Phosphat, K-Oxalat, Na-Carbonat usw. Auch Versuche mit Klärung durch $Al(OH)_3$, bei Anwesenheit von löslichen Aschenbestandteilen, Glucose, Fructose, Asparagin, Asparaginsäure, Melasse, Destillations-Vinasse usw. ergaben im Gegensatz zur JACKSON-GILLIS-Methode und anderen Vorschlägen richtige Ergebnisse. H. ZELLNER.

Für die Trennung reduzierender Zucker und ihre nachfolgende Bestimmung mittels SOMOGYIS Kupferreagens ist nach Untersuchungen von E. L. HIRST, L. HOUGH und J. K. N. JONES[4] die chromatographische Trennungsmethode unter Benützung von Filtrierpapier sehr empfindlich. Sie gestattet die Trennung nahe verwandter methylierter Zuckerderivate; z. B. kann 2, 4, 6-Trimethylglucose in Gegenwart von 2, 3, 6-Trimethylglucose identifiziert und 2, 3-Dimethylxylose von 2, 4-Dimethylxylose leicht getrennt werden. Als Vergleichssubstanz wird 2, 3, 4, 6-Tetramethyl-d-Glucose verwendet. Das Verhältnis zwischen dem Abstand vom Rand des Filtrierpapiers bis zum Mittelpunkt des Flecks und dem Abstand, bis zu welchem die Tetramethyl-d-Glucose geflossen ist, gibt eine

---

[1] Spencer's Handbook **1929**, 234.

[2] J. scient. ind. Research **8 B**, 99 (1949).

[3] Methods of chem. control, Hawaiian Sugar Technolgist's Association **1931**, 130 (table 15).

[4] J. chem. Soc. (London) **1949**, 928.

Konstante R_G, die für die verschiedenen Zucker charakteristisch ist. Eine Tabelle enthält die Konstanten für 62 Zuckerarten.

Anschließend an die Trennung erfolgt die quantitative Bestimmung im Mikroverfahren durch Oxydation mit Jod. Die Arbeitsweise wird genau angegeben und die Brauchbarkeit der Methode durch Analysen von Zuckergemischen, Mais-Stärke und Glykogen belegt. A. Grohmann.

Für die Skala zur colorimetrischen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff (0,01—0,09 g CS_2 in 5 ml Lösung) schlägt K. N. Kinzerskaja[1] eine Vergleichsskala aus wäßriger alkalischer Methylrotlösung und Lackmus vor. In einem 100 ml Meßkolben werden 0,05 g Methylrot in 0,1 normaler Natriumhydroxydlösung gelöst. Zu 10 ml Lösung werden 0,04 g Lackmus zugegeben, auf 100 ml mit Wasser verdünnt, dekantiert und mit Wasser im Verhältnis 10:8 gemischt. Die erhaltene Mischung bildet die Ausgangslösung für die Herstellung der künstlichen colorimetrischen Skala. Z. B. entspricht die Farbintensität eines Gemisches von 4,8 ml Lösung + 0,2 ml Wasser 0,09 mg CS_2 in 5 ml Adsorptionslösung. Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Spuren Benzaldehyd in Benzylalkohol verwenden H. L. Rees und Don H. Anderson[2] ein spektrophotometrisches Verfahren, das im Gegensatz zu anderen Methoden schnell und nur mit einer Unsicherheit von 0,006% im Benzaldehydgehalt durchführbar ist. Man mißt die Ultraviolett-Absorption.

5 ml des zu prüfenden Benzylalkohols werden in einem 100 ml-Kolben mit Methanol-Wasser 1 : 1 bis zur Marke aufgefüllt, ein paarmal durchgeschüttelt und davon 1 ml in die Quarzglasküvette des Spektrophotometers pipettiert. Man mißt die Absorption bei 283 mμ, daneben eine Blindprobe Methanol-Wasser 1 : 1. Mit Standardmustern von Benzylalkohol, der durch Behandlung mit Nickel-Raney-Katalysator und Wasserstoff gereinigt wird, und von Benzaldehyd, der alkalisch gewaschen, getrocknet und bei vermindertem Druck in Stickstoff-Atmosphäre destilliert wird, stellt man sich Mischungen mit 0,5—3% Benzaldehyd und darunter her und vergleicht die verschiedenen Absorptionsbanden. H. Zellner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker. E. Baertich. R Klockmann.

Mit der indirekten Wasserbestimmung in Lebensmitteln befassen sich I. F. Reith, D. A. A. Mossel und I. H. van de Kamer[3]. In der als theoretische Einleitung für spätere experimentelle Untersuchungen gedachten Arbeit gehen sie auf die Bindungsarten des Wassers (Lösungs-

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) (Russisch) **6**, 743 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 989 (1949).
[3] Analytica Chimica Acta. **2**, 359 (1948).

wasser, adsorptiv, kolloid gebundenes Wasser usw.) ein, die den absoluten Dampfdruck in der Substanz bestimmen. Beim Trocknungsvorgang ist weiterhin der absolute Dampfdruck des Wassers in der Umgebung von Bedeutung; bei der Wahl der Trocknungstemperatur ist das Verhalten anderer Komponenten der Substanz zu berücksichtigen (leichtflüchtige Stoffe, chemische Veränderungen wie Inversion, Dextrinierung u. dgl.). Fehler können auftreten durch Verzögerung in der Einstellung des Gleichgewichtes oder durch Verzögerung der Wasserverdampfung infolge struktueller Besonderheiten der Substanz und Krustenbildung oder durch analytische Fehler. Bezugsmethoden mit einer möglichst theoretischen Genauigkeit, erreichbar durch Trocknung im Vakuum bei Raumtemperatur über sehr lange Zeit, sollen eine Bezugsmöglichkeit für Schnellmethoden schaffen, bei denen durch Kompensation kleiner Fehler die Genauigkeit des Vergleichsverfahrens möglichst erreicht werden soll. Bei der theoretischen Behandlung aller mit der indirekten Wasserbestimmung zusammenhängenden Probleme haben sich die Verfasser für die absoluten Dampfdrucke und nicht für die relative Feuchtigkeit als Bezugsgröße entschieden, was sie näher begründen.

Für die indirekte Wasserbestimmung in *Kartoffelstärke* mit Hilfe von P_2O_5 geben J. H. van de Kamer und N. F. Jansen[1] folgende Arbeitsvorschrift:

Die Substanz (2,5—3 g) wird in ein Aluminium- oder Porzellanschiffchen gebracht und in einem verschließbaren Glasrohr gewogen. Anschließend führt man es in ein Trockenrohr mit Glasstopfen und Absaugvorrichtung über. Im vorderen Teil dieses Rohres befindet sich ein Schiffchen mit P_2O_5. Das Rohr wird nun so weit in einen Trockenofen von 75° geschoben, daß das P_2O_5 außerhalb des Ofens bleibt. Nun wird auf einen Druck von 10—20 mm Hg evakuiert. Nach 16 Std läßt man abkühlen und wiegt das Schiffchen im Wägerohr zurück. Die Trocknung wird (jeweils 6 Std) fortgesetzt, bis die Unterschiede weniger als 1,5 mg betragen. Eine große Anzahl von Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen ermuntern die Verfasser zu der Annahme, daß die Trocknung bei 75° den wahren Wassergehalt liefere. Während dieses zeitraubende Verfahren als Vergleichsmethode dient, wird die Methode für Serienbestimmungen variiert, wobei (in der gleichen Apparatur) 1 Std bei 130° getrocknet wird. Es ist hierbei jedoch notwendig, den Einsatz von 1 g P_2O_5 zweimal zu erneuern. Durch halbstündiges Vertrocknen im normalen Trockenschrank bei 130° und halbstündiges Nachtrocknen in der beschriebenen Apparatur bei 130° kommt man jedoch mit 1 g P_2O_5 aus. L. Acker.

Bei der Wassergehaltsbestimmung in Butter empfiehlt A. Schütz[2] zur Homogenisierung insbesondere wasserreicher Butter das Verrühren mit dem Spatel in 50er oder 75er Salbentöpfchen nach vorherigem Erwärmen der Butter auf 40—50°. Nach 15—20minütigem Rühren ist die Wasserverteilung einwandfrei. Die Streuungen bei der Schnellmethode betragen dann nach den Erfahrungen des Verfassers nicht mehr als 0,1%, selbst ohne vorheriges Ausglühen der Becher und ohne Benützung des Exsiccators. Die Verdunstungsverluste beim Er-

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 397 (1949).

[2] Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. **89**, 250 (1949).

wärmen der Butter sind so gering, daß sie vernachlässigt werden können. Vom Ausglühen der Becher wird abgeraten, da sonst deren Oberfläche rauh und porös wird. Bei der meist üblichen Heißwägung der Becher wird der Wassergehalt etwas zu hoch (bis zu 1% absolut) gefunden. Die Höhe der Differenz gegenüber dem Ergebnis aus der Kaltwägung ist je nach der Art des Erhitzens verschieden. Es empfiehlt sich deshalb, jeweils die gleiche Arbeitsweise einzuhalten und von Zeit zu Zeit die Korrektur gegenüber der Kaltwägung zu ermitteln. L. Acker.

Mit der Formoltitration als praktischer Methode zur Bestimmung des Gehaltes der Kuhmilch an Gesamteiweiß und Casein haben sich H. J. Bannenberg und W. van den Hoek[1] beschäftigt. Sie bestimmen einmal das Gesamteiweiß nach der Mikro-Kjeldahl-Methode, das Casein nach Abzug des in der Molke nach Ausfällung des Caseins verbliebenen Eiweißes, zum anderen führen sie die Formoltitration in folgender Weise aus:

In 2 Erlenmeyer-Kolben von je 50 ml Inhalt werden je 20 ml Milch gegeben. Die eine Probe erhält 1 ml einer 0,0005%igen Fuchsinlösung. Auf den Farbton dieses Farbstandards titriert man die andere Probe mit 0,1 n Natronlauge nach Zufügen von 0,5 ml einer 2%igen Phenolphthaleinlösung. Dann werden 4 ml 40%ige Formollösung (neutralisiert) zugegeben; nach 1 min wird wieder auf den gleichen Farbton titriert. Die für die letzte Titration benötigten ml Lauge werden als Formolzahl bezeichnet. Die an zahlreichen Milchproben ermittelten Faktoren zur Umrechnung der Formolzahl auf Gesamteiweiß und Casein schwanken jedoch zu stark (bis zu 12%). Verläßlichere Werte erhält man, wenn man die Formoltitration nach G. Th. Pyne[2] abändert. Dabei werden jeweils 50 ml Milch für die Bestimmung und 2 ml Fuchsinlösung für den Farbstandard verwendet. Vor der Titration werden noch 2 ml gesättigte Kaliumoxalatlösung zugefügt, nach 2 min wird mit 0,1 n Natronlauge titriert. Nach Zugabe von 10 ml Formollösung wird 1 min gewartet und dann erneut titriert. Die Schwankungen betragen hierbei bis zu 4%. Als Umrechnungsfaktor wurde für Gesamtprotein 0,350 $\pm$ 0,005, für Casein 0,278 $\pm$ 0,004 ermittelt. Die normalerweise auftretenden Säuregrade haben auf die Umrechnungsfaktoren keinen Einfluß. Die Verfasser empfehlen, vor der Einführung der Formoltitration nach Pyne in die Praxis erst noch weitere Erfahrungen zu sammeln, um die Einflüsse verschiedener Faktoren (Futter, Rasse, Witterung, Jahreszeit usw.) auf die Umrechnungszahl zu studieren. L. Acker.

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung des Kollagens in Rindfleisch beschreiben L. M. Hartley und J. L. Hall[3]. Seit durch Hall und Mitarbeiter (1944) Beziehungen zwischen der Zartheit des Fleisches und dem Kollagengehalt beobachtet waren, war eine einfache und bei Fleisch-

[1] Nederlands Melk en Zuiveltijdschrift **3**, 162 (1949).

[2] Biochemical. J. **26**, 1006 (1932); **27**, 915 (1933); vgl. diese Z. **97**, 61 (1934); **105**, 462 (1936).

[3] Food Res. **14**, 195 (1949).

untersuchungen gangbare Methode zur Bestimmung des Kollagens notwendig. Verfasser beschreiben die bekannten Methoden, wobei die Untersuchungen ergaben, daß die Methode nach MITCHELL keine genügende Genauigkeit in ihren Werten zeigte, z. B. wurden in einer Reihe von 11 Proben bei Doppelbestimmungen Unterschiede zwischen Null und 1,5% Kollagen-Stickstoff gefunden, also durchschnittlich 0,6%. Die Methode nach BELL ergab Mittelwerte von 0,4%, während nach der Zentrifugen-Methode Mittelwerte von 0,3% gefunden wurden. Die Verfasser änderten die von BELL gegebene Methode derart ab, daß sie vor der eigentlichen Bestimmung eine genaue p_H Einstellung auf 5 vorschlagen. Die Zentrifugenmethode zur Bestimmung des Kollagens soll folgendermaßen durchgeführt werden:

Nach Entfernung der äußeren Fettschicht und der sichtbaren Knorpelmassen wird das Fleisch durch einen Fleischwolf gemahlen. 10 g werden mit 40 ml Eiswasser und zur Erreichung von p_H 5,0 mit n Schwefelsäure versetzt; der p_H-Wert von 5,0 gilt für rohes Fleisch, für gekochtes Material wird der p_H-Wert auf 5,2 eingestellt. Nach einer Einwirkungszeit von etwa 10 min wird die überstehende Flüssigkeit dekantiert und bei 3000 Umdrehungen/min zentrifugiert, die Flüssigkeit wird verworfen. Der Rückstand wird 5mal mit 25 ml warmem Wasser von 45—50° C gewaschen (bei gekochtem Material soll 6mal gewaschen werden). Um die Entfernung der wasserlöslichen Eiweißkörper festzustellen, wird bei der letzten Waschung zur Kontrolle die Biuretprobe vorgenommen. Zur Hydrolyse wird die Masse 2 Std im Autoklaven bei etwa 2 kg/cm² behandelt. Nach dem Abkühlen über Nacht wird die überstehende Flüssigkeit 3 min zentrifugiert (3000 U/min). Es wird erneut 5mal gewaschen, wie oben beschrieben. In den vereinigten Waschwässern wird der Stickstoff nach KJEDAHL bestimmt. Der Kollagenstickstoff wird in Prozenten des Gesamtstickstoffs ausgedrückt.

E. BAERTICH.

Bestimmungen der Thiamin- und Riboflavingehalte einer größeren Zahl von Getreideproben (59mal Weizen, 46mal Hafer, 47mal Gerste) ließen E. Y. SPENCER, A. D. ROBINSON, L. W. MCELROY und J. KASTELIC[1] mittels genau festgelegter Standardmethoden und -geräte von 3 Laboratorien unabhängig durchführen, und zwar mit dem Ziel, die unvermeidliche Schwankungsbreite in der Bestimmung dieser Vitamine durch verschiedene Beobachter zu ermitteln. Die in 4 Tabellen zusammengestellten (nach Laboratorien aufgegliederten) Ergebnisse lassen trotz der genormten Verfahren eine analytische Schwankungsbreite von größenordnungsmäßig 9 bis 12% erkennen. Auch unter günstigen Bedingungen können also erst Abweichungen über diese Toleranz hinaus als wirkliche Gehaltsschwankungen für Thiamin und Riboflavin gewertet werden. Zwischen Thiamin- und Proteingehalt der einzelnen Getreidearten wurde eine auffallende Parallelität festgestellt.

R. KLOCKMANN.

[1] Canad. J. Res. Sect. F. 27, 194 (1949).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. Gehring. A. Eichler. U. Feldmann. A. Trofimow. O. Sauter. R. Lang. K. Gaede. H. Zellner. W. Schmieden. H. Freytag. H. Haas. L. Acker.

Literatur. S. Gericke: *Analytische Chemie der Düngemittel.* Band XLIV der Sammlung „Die chemische Analyse", Herausgeber W. Böttger. 191 Seiten mit 19 Abbildungen und 49 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1949. Preis geb. DM 26,—.

In dieser durchaus zu begrüßenden Neuerscheinung sind Vorschriften zur Analyse von Düngemitteln zusammengestellt, und zwar wird die Analyse sowohl der Kalk-, Phosphorsäure-, Kali- und Stickstoffdüngemittel als auch der wirtschaftseigenen und sonstigen organischen Düngemittel besprochen. Die Angaben beschränken sich nicht nur auf die Ermittlung der handelsüblichen Nährstoffe, sondern erfassen in ausführlicher Darstellung auch die Feststellung der in geringerer Menge vorhandenen Bestandteile, vor allem der Spurenelemente. Dabei werden neben den üblichen gewichts- und maßanalytischen Methoden auch colorimetrische und potentiometrische Verfahren herangezogen. Wertvoll ist es, daß der Verfasser wiederholt persönliche Erfahrungen mit den einzelnen Verfahren mitteilen kann. Die Anordnung des Stoffes ist übersichtlich, vielfach sind Hinweise über den Düngerverbrauch sowie über die Gewinnungsverfahren eingestreut. Ob jedoch die einleitenden Ausführungen über die Düngemittel als Grundlage der Ertragsleistung in der Landwirtschaft sowie die abschließenden über die Düngemittel als Grundlage für die Verbesserung der Nahrungsmittel, die durchaus beachtlich sind, in einem analytischen Buch erwartet werden, erscheint zweifelhaft. Der Anhang enthält noch Tabellen mit Umrechnungsfaktoren, Angaben über den Jodgehalt von Düngemitteln sowie über die Zusammensetzung von Doppelsuperphosphaten. A. Gehring.

Zur genauen Bestimmung von Kohlendioxyd in Gasproben gibt R. R. Baldwin[1] eine Verbesserung der von Bamford und Baldwin[2] entwickelten Methode an. Beide Ausführungsarten beruhen auf dem bekannten Prinzip der Kondensation des Kohendioxydes in flüssiger Luft mit nachfolgender Messung des Druckes des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten, wieder gasförmigen CO_2. Während aber bei dem früher angegebenen Verfahren nur ein Teil der Gasprobe entnommen wurde, verwendet der Verfasser bei seiner jetzigen Ausführungsart den gesamten Inhalt einer Probenröhre. Diese wird im Vakuum entleert und das Kohlendioxyd in einem in flüssige Luft tauchenden Kondensationsgefäß gesammelt. Dann wird das Kondensationsgefäß in die Meßapparatur

[1] J. Chem. Soc. (London) **1949**, 720.
[2] J. Chem. Soc. (London) **1942**, 26.

eingebaut, wo das Kohlendioxyd verdampft und über Quecksilber auf ein bestimmtes Volumen gebracht wird. Die gesamte Bestimmung ist in 20 min durchführbar. Abbildungen der Apparaturen sind der Originalarbeit beigefügt. A. Eichler.

Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Kohlendioxyd in Absorptionsflüssigkeiten und anderen Carbonatlösungen beschreiben B. E. Dixon und R. A. Williams[1]. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß man die zu untersuchende Lösung in einem dicht geschlossenen Gefäß mit kalter, verdünnter Säure schüttelt und das Gewicht des entwickelten Kohlendioxyds aus Druck und Temperatur berechnet. Um die Rechnung zu ersparen, sind in der Arbeit Diagramme angegeben, aus denen die gesuchten Werte graphisch entnommen werden können.

Das Reaktionsgefäß besteht aus nichtrostendem Stahl, so daß ein schnelles Erreichen konstanter Temperatur durch baldige Verteilung der Reaktionswärme gewährleistet ist. Die benutzte Legierung („Staybrite FDP") ist gegen 20%ige Phosphorsäure und gegen die zu untersuchenden alkalischen Flüssigkeiten unter den Versuchsbedingungen beständig. Das Reaktionsgefäß ist ein niedriger Zylinder mit einem flachen Deckel, der mit einem Rohr und einem Thermometer versehen ist. Durch eine glatte Gummischeibe zwischen Zylinder und Deckel wird die Apparatur gasdicht gemacht. Der Boden des Zylinders ist durch 2 schwach geneigte Flächen in 2 Teile geteilt. Das Ausgangsrohr am Deckel ist mit einem T-Stück verbunden, dessen eines Ende zu einem Hahn, das andere zu einem Manometer führt. Das Reaktionsgefäß kann mit einem offenen oder, wenn eine Vakuumpumpe verfügbar ist, mit geschlossenem Manometer benutzt werden.

Bei der Arbeit mit offenem Manometer werden zunächst 5 ml 20%iger Phosphorsäure in den einen Teil und 5 ml der Probelösung (nicht mehr als 0,4 g gebundenes Kohlendioxyd enthaltend) in den anderen Teil des Zylinderbodens gegeben. Der Deckel wird mit Hilfe von 6 Schrauben fest auf den Zylinder gepreßt und der Hahn am Ausgangsrohr geschlossen. Die Anfangstemperatur wird gemessen. Der Zylinder wird nun stufenweise fortschreitend gekippt, um Base und Säure langsam miteinander zu mischen; zum Schluß wird heftig geschüttelt. Nach 1 min ist die Höhe der Quecksilbersäule konstant. Druck und Endtemperatur werden gemessen.

Arbeitet man mit geschlossenem Manometer, so wird an dem Hahn am T-Stück die Vakuumpumpe angeschlossen. Säure und Base werden in die beiden Abteilungen gegeben, der Deckel wird geschlossen und die Anfangstemperatur abgelesen. Dann wird auf 10 mm Quecksilber evakuiert, der Hahn geschlossen, die Lösungen werden wie vorher gemischt. Endtemperatur und Druck werden bestimmt. Der Fehler liegt in den meisten Fällen unter 1%. U. Feldmann.

Bei der Bestimmung von Chloriden in der Betriebskontrolle benutzen L. G. Urusovskaja und P. J. Zilina[2] zwecks Einsparung von Silbernitrat die bekannte Titration mit 0,1 n oder 0,03 n Quecksilber(I)-nitratlösung in Gegenwart von 10%iger Nitroprussidnatriumlösung als Indikator. Das Titrationsende wird durch die Trübung infolge Bildung von unlöslichem Nitroprussidquecksilber angezeigt. Die Methode erwies sich zur Chlorbestimmung in technischen Produkten und in Wässern

[1] Analyst **74**, 360 (1949).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 607 (1949) [Russisch].

geeignet. Die Werte stimmen mit den nach den Methoden von Volhard oder Mohr erhaltenen Zahlen gut überein. Die als Maßflüssigkeit dienende $Hg(NO_3)_2$-Lösung enthält je Liter 20 ml 6 n Salpetersäure. Der Titer der Lösung wird mit NaCl eingestellt. Die Methode kann nicht angewandt werden in Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$, welche unlösliche Nitroprussidverbindungen geben; ebenso stören Ammoniumsalze in hoher Konzentration. A. Trofimow.

Den Analysenschnellmethoden der Petroleumindustrie war ein Treffen der A. P. I. Refining Division gewidmet. In dem Referat[1] wird auf die Bedeutung und die Vorteile von Schnell- und Mikromethoden hingewiesen und über Methoden zur Untersuchung von Petroleumprodukten, Crack-Katalysatoren und der Bestimmung von Metallen und Farben in Petroleumprodukten berichtet.

Die Dichtebestimmung in einem Capillarpyknometer erfordert 0,03—0,05 ml Eine Destillation, die mit der ASTM-Methode vergleichbare Werte liefert, arbeitet mit Kolben mit 3,5 oder 10 ml Inhalt. Die Viscosität wird in einem geneigten Capillar-Viscosimeter bestimmt mit 0,08 ml.

Spektrographische Methoden: Ein einfaches elektrisches Gerät berechnet automatisch beim Infrarot-Spektrometer das Verhältnis der Probe zur Vergleichsprobe und gestattet mit einem üblichen Potentiometer-Schreiber direkt die prozentuale Zusammensetzung der Probe aufzuschreiben. Die Anwendung der Ultraviolettmessung ergibt eine Bestimmung von Öl in Petroleum-Wachsen in einer Probe von 0,5 g mit $\pm$ 0,1% Genauigkeit im ganzen Bereich von 0—100% Öl. Tetramethyldiaminodiphenylmethan in Ölen und Fetten extrahiert man mit Salzsäure, versetzt mit einer Lösung von Natriumnitrit und mißt die Gelbfärbung bei einer Wellenlänge von 420 mμ. Zur spektrographischen Analyse von Schmierölen verwendet man als eine Elektrode einen porösen Graphittiegel, wodurch der Funken ohne Vorerhitzung zündet. Zu einer spektrographischen Methode zur Bestimmung von Metallbestandteilen in Gasölen und Rohölen verascht man 100 ml im Platintiegel unter Zusatz von 20 mg eines reinen Silicates als „Veraschungshilfe". Von einer gewogenen Menge dieser Silicat-Aschemischung nimmt man das Spektrogramm auf.

Colorimetrische Methoden: Eine colorimetrische Methode gestattet die Bestimmung von 0,0001—1% Furfurol in Schmierölen. Das mit einer 2 n salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin getränkte Papier wird in einem Chlorcalciumrohr dem durch das Öl durchgesaugten Luftstrom ausgesetzt und die Färbung mit bekannten Furfurolgehalten verglichen. In einem lichtelektrischen Photometer kann man unter Verwendung von 2 Filtern 2 Farben in Flugzeugbenzinen messen mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 mg Farbe bei einer Größenordnung von 1 bis 10 mg pro Gallone. Zur colorimetrischen Bestimmung von Vanadin in Petroleumaschen versetzt man den wasserlöslichen Teil der Carbonatschmelze mit einem Überschuß von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd und mißt die Intensität der orange-braunen Farbe des Vanadin-peroxyds. Für Titan macht man eine Pyrosulfatschmelze. Man bestimmt so 0,05 mg Vanadin und 0,02 mg Titan mit einer Genauigkeit $\pm$ 10%. Zur Bestimmung des freien und gebundenen Eisens in Crack-Katalysatoren bestimmt man erst das Gesamteisen nach Lösung in Salzsäure. Das freie Eisen löst man mit neutraler Kupfersulfatlösung, fällt den Überschuß von Kupfer mit Aluminium aus, setzt Hydroxylaminchlorhydrat zu, stellt den p_H-Wert mit Acetat-Puffer ein und mißt das Eisen(II)-Ion als o-Phenanthrolin-Farbkomplex.

[1] Petrol. Process. **4**, 543 (1949).

Verbrennungsmethoden: Den Kohlenstoff in CRACK-Katalysatoren bestimmt man durch Verbrennung und volumetrische Messung des gebildeten Kohlendioxyds wie im Stahl üblich ist. Zur Vermeidung von Fehlern bei Verbrennungen durch Verdampfung flüchtiger Stoffe, unvollständige Verbrennung oder Explosionen wird folgendes vorgeschlagen: Man bringt die flüssige Probe aus einem gewogenen Glas durch eine feine Capillare sofort in die heiße Zone des Verbrennungsrohres, so daß sie sofort verdampft und die kleinen Tropfen laufend verbrannt werden. Sonst enthält das Rohr die üblichen Katalysator- und Reinigungszonen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Halogen wurden so bestimmt und 15—20 Verbrennungen in 8 Std ausgeführt. Zur Schnellbestimmung von Aromaten in Ölfraktionen verwendet man die selektive Adsorption von Aromaten an Silicagel, neben Paraffinen und Naphtenen auch noch bei Fraktionen mit einem Siedebeginn über 550° F. An bekannten Mischungen wurde eine Genauigkeit von 1% erreicht. O. SAUTER.

Zur Bestimmung der relativen Farbdichte von Flüssigkeiten geben L. LYKKEN und J. RAE[1] eine schnelle photoelektrische Methode an. Das Verfahren ist in erster Linie zur Messung der Farbdichte von *Schmierölen* bestimmt, für welche die amerikanische Erdölindustrie die NPA (National Petroleum Association)-Methode benutzt. Diese, auch als A.S.T.M. Einheits-Farbnummermethode bezeichnet, besteht darin, daß man das vom Probematerial durchgelassenen Licht visuell mit dem von einer Serie von gefärbten Gläsern durchgelassene Licht vergleicht. Die Methode hat den Nachteil, daß selten 2 Beobachter beim Vergleich denselben Eindruck von Farbton, Sättigung und Helligkeit haben. Die von den Verfassern empfohlene lichtelektrische Methode ist von individuellen Einflüssen unabhängig. Man vergleicht das Durchlässigkeitsvermögen für Licht einer Standardlösung mit dem der Probe. Die Lichtabsorption der Standardlösung soll etwa den gleichen Bereich der Lichtwellenlänge umfassen, wie die der Probe. Zur Messung kann jedes empfindliche photoelektrische Colorimeter verwendet werden, das mit einer Wolframfadenlampe und einer Sperrschichtphotozelle ausgestattet ist. Als Farbfilter dient ein Breitbandfilter. Die relative Empfindlichkeit des Instrumentes entspricht dann etwa der des menschlichen Auges.

Zur Bereitung der Standards *A*, *B* und *C* dienen Stammlösungen von Eisen(III)-chlorid (500 g $FeCl_3 . 6 H_2O$ in 120 ml 0,6 n Salzsäure) und Kobalt(II)-chlorid (100 g $CoCl_2 . 6 H_2O$ in 300 ml 0,6 n Salzsäure). Der Metallgehalt der Stammlösungen wird genau bestimmt. Die Standards enthalten in 100 ml folgende Mengen Eisen und Kobalt in g:

Standard	Eisen	Kobalt
A	9,70	1,61
B	2,77	0,537
C	0,0333	0,0134

Sie werden bereitet durch Mischen der genau entsprechenden Mengen Eisen- und Kobaltlösung und Auffüllen der Mischung mit 0,6 n Salzsäure auf genau 100 ml. Man benutzt Standard *A* für dunkle Proben (2 mm-Zelle), Standard *B* für mittlere Farbdichten (10 mm-Zelle) und Standard *C* für helle Proben (50 mm-Zelle). Die Messung erfolgt in üblicher Weise, indem man einmal die Probe, das andere Mal die Standardlösung gegen destilliertes Wasser schaltet und abliest.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 787 (1949).

Die Messungen sind verhältnismäßig gut reproduzierbar, was an Hand von Messungen mit verschiedenen Instrumenten und Ölen erprobt wurde. R. Lang.

Ein Verfahren zur gasvolumetrischen Bestimmung von Calciumdisilicid und Silicium im Calciumsilicid des Handels hat C. Bordoni[1] ausgearbeitet. Um bei der Herstellung des Calciumdisilicids die Bildung von Monosilicid zu unterbinden, wird Silicium im Überschuß angewendet. Bei der Analyse von Calciumsilicidpräparaten kommt es also darauf an, einmal den Gehalt an Calciumdisilicid, zum anderen den Gehalt an freiem Silicium zu bestimmen.

Der Bestimmung des Disilicids, $CaSi_2$, können folgende Reaktionen dienen:

$$CaSi_2 + 2\,HCl + H_2O = CaCl_2 + Si_2O + 2\,H_2$$
$$Si_2O + H_2O = (SiO)_2 + H_2$$
$$CaSi_2 + 2\,HCl + 2\,H_2O = CaCl_2 + (SiO)_2 + 3\,H_2$$

Die Wasserstoffentwicklung geht dabei anfangs sehr schnell vor sich. Das letzte Drittel an Wasserstoff wird dagegen sehr viel langsamer freigesetzt. Jedes Mol $CaSi_2$ (96,2g) liefert daher 3 Mole H_2 (67,2 Liter). 1 ml Wasserstoff entspricht also bei 0° und 760 mm 0,001431 g $CaSi_2$.

Die Bestimmung des Gehalts an freiem Silicium wurde zunächst durch Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Calciumsilicid versucht. Wie bekannt reagieren Silicium und Alkali nach folgender Gleichung: $Si + 4\,NaOH + Na_4SiO_4 + 2\,H_2$. Bei der Verwendung verschiedener Proben von Calciumsilicid wurde beobachtet, daß die Menge des gebildeten Wasserstoffs stets größer war, als man nach der Gleichung erwarten konnte, und daß die Reaktion erst nach dreistündiger Einwirkung beendet war. Das liegt daran, daß das Calciumdisilicid bei alkalischer Reaktion ebenfalls, wenn auch nur sehr langsam, Wasserstoff entwickelt: $CaSi_2 + H_2O = CaOSi_2 + H_2$.

Einwandfreie Ergebnisse wurden dagegen erhalten, wenn man NaOH mit einer Mischung reagieren läßt, die aus freiem Silicium und Siliciumoxyd besteht, also mit einer Mischung, wie sie durch Säureeinwirkung auf technisches Calciumsilicid erhalten wird. Die entwickelte Menge an Wasserstoff ist immer größer, als nach der Reaktionsgleichung für freies Silicium und Alkalihydroxyd zu erwarten ist. Die den theoretischen Wert übersteigende Menge beträgt 2/3 des bei der Einwirkung von Säure auf das als Ausgangsmaterial benutzte Calciumsilicid erhaltenen Wertes. Dies rührt daher, daß Siliciumoxyd, bei dessen Bildung aus Calciumsilicid drei Mole Wasserstoff freigesetzt werden, mit NaOH unter Bildung von 2 Molen Wasserstoff reagiert: $(SiO)_2 + 4\,NaOH = Na_4Si_2O_6 + 2\,H_2$. Um den Anteil an Wasserstoff zu erhalten, der auf das freie Silicium entfällt, muß man also von dem bei der Alkalieinwirkung auf die Mischung von Siliciumoxyd und Silicium erhaltenen Wert den Betrag abziehen, der auf das Siliciumoxyd entfällt. Ein Grammatom Silicium (28,06 g) liefert zwei Mole Wasserstoff (44,51). 1 ml Wasserstoff entspricht also 0,0006263 g Silicium.

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 241 (1949).

Die Bestimmung wird in einem Calcimeter ausgeführt, der ein konisches Reaktionsgefäß von 100 ml besitzt und mit einem Rückflußkühler versehen ist. Eine Brücke verbindet den Rückflußkühler mit 3 hintereinander geschalteten Büretten von 200 ml Inhalt. Die Büretten werden nacheinander in Betrieb genommen, je nach der Menge des entwickelten Gases. Für Serienanalysen kann man auch ein Calcimeter mit einer Bürette benutzen, dessen Inhalt auf die zu erwartende Gasmenge abgestimmt ist. Unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln der Gasanalyse wird die gewogene Substanz mit 15 ml H_2O in das Gefäß des Calcimeters übergeführt und 15 ml konz. Salzsäure hinzugegeben. Die Reaktion ist nach 90 min dauerndem Kochen beendet. Aus dem Volumen des freigesetzten Wasserstoffs wird nach Umrechnung auf Standardbedingungen das $CaSi_2$ berechnet.

Der Rückstand nach dieser Säureeinwirkung auf das Calciumsilicid, der aus freiem Silicium und Siliciumoxyd besteht, wird filtriert, mit Wasser gewaschen, in das Reaktionsgefäß des Calcimeters mit 15 ml Wasser gebracht und mit 15 ml einer 40%igen NaOH-Lösung versetzt. Nach 30 min dauerndem Kochen ist diese Reaktion mit Alkali beendet. Aus dem so erhaltenen Volumen an Wasserstoff wird nach Subtraktion von zwei Drittel Volumen, das bei der Säureeinwirkung erhalten wurde, der Gehalt an freiem Silicium ermittelt. So ermittelte Werte stimmen sehr gut mit gravimetrisch gewonnenen Ergebnissen überein. K. Gaede.

Zur Bestimmung des Borgehaltes im Ackerboden und pflanzlichem Material gibt E. Bottoni[1] nach einer kritischen Besprechung der bekannten Verfahren eine *colorimetrische Methode* an, die noch 1 γ des Elementes zu erfassen gestattet. Das Verfahren benützt die bekannte Umwandlung des gelben Curcumins (Diferuloylmethan) in das rotbraune isomere Rosocyanin bzw. dessen violette Alkaliverbindung. Diese Reaktion wurde schon von A. Hebebrand[2] sowie von G. Bertrand und H. Agulhon[3] zur Bestimmung geringer Mengen Bor in biologischem Material herangezogen. Besonderen Wert legt der Verf. darauf, die bei der Abtrennung störender Elemente möglichen Verluste zu vermeiden. Bei der Isolierung der Borsäure als Methylester kann die Vollständigkeit der Destillation nach Beobachtungen von H. Funk und H. Winter[4] durch die Gegenwart von Eisen-, Aluminium- und Chromsalzen beeinträchtigt werden.

Arbeitsvorschrift: Das Material wird bei 100° getrocknet und auf etwa 1 mm Korngröße gebracht. Dann werden von pflanzlichem Material 15 g, von Böden 30 g eingewogen. Kalkhaltige Böden werden zur Zersetzung des Kalkes mit einem geringen Überschuß Ameisensäure versetzt. Dann extrahiert man mit Äthyläther 6 Std im Soxhletapparat, verdampft den größten Teil des Äthers und bringt den Rückstand verlustfrei in eine Platinschale. Nach Alkalischmachen mit Natriumcarbonat dampft man zur Trockne und glüht. Nach dem Aufnehmen mit wenig warmem Wasser filtriert man, wenn nötig, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und dampft wieder zur Trockne. Der Rückstand wird mit 95%igem Äthylalkohol aufgenommen, wobei die Borsäure in Lösung geht und das Natriumacetat ungelöst zurückbleibt. Es wird abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat dampft

[1] Annali della Sperimentazione Agraria (Roma), Nuova Serie **3**, 733 (1949).

[2] Z. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. **5**, 55 (1902); vgl. diese Z. **42**, 129 (1903).

[3] Ann. Agron. **1936**, S. 537; Bull. Soc. Chim. **7**, 125 (1910); Compt. rend. **155**, 248 (1911); **156**, 732 u. 2027 (1913); **157**, 1433 (1913).

[4] Z. anorg. Chem. **142**, 257 (1925); vgl. diese Z. **67**, 68 (1925/26).

man zur Trockene, säuert mit Essigsäure an, fügt 2 ml 0,10%ige ätherische Curcuminlösung (E. Merck) zu und dampft auf dem Wasserbad wieder zur Trockene. Eine mehr oder weniger starke violettrote Färbung des Rückstandes zeigt zunächst qualitativ die Gegenwart von Bor an. Zur quantitativen Bestimmung desselben muß das überschüssige Curcumin durch wiederholtes Extrahieren mit Äthyläther beseitigt werden, bis dieser keine gelbgrüne Färbung mehr erkennen läßt. Der verbliebene Rückstand ist in Aceton mit gelbroter Farbe löslich. Wenn man aber das Rosocyanin in seine Alkaliverbindung überführt, dann ist die Farbe der Acetonlösung violett und läßt Unterschiede in ihrer Intensität viel stärker hervortreten. Man löst den Rückstand deshalb in 4 ml Aceton, das auf 100 ml 1 ml 0,25 n Kalilauge enthält. Die erhaltene Lösung wird nach ½stündigem Stehen im Dunkeln mit der aus einer Standard-Borsäurelösung bereiteten verglichen und aus einer Eichkurve der Borgehalt abgelesen.

Zur Bereitung der Vergleichslösungen und zur Aufstellung der Eichkurve werden 0,5000, 0,0500, 0,0050 und 0,0005 g Borsäure mit Wasser zu 1 l gelöst und je 2 ml dieser Lösungen mit 1 Tropfen Eisessig und 2 ml 0,10%iger ätherischer Curcuminlösung auf dem Wasserbad in einem Porzellanschälchen zur Trockene gedampft. Man nimmt mit Wasser auf und dampft wieder zur Trockene. Der Rückstand wird wiederholt mit Äthyläther ausgezogen, bis sich dieser nicht mehr gelbgrün färbt. Nach Verjagen der Ätherreste nimmt man mit 4 ml alkalischem Aceton (s. o.) auf, läßt ½ Std vor Licht geschützt stehen und vergleicht dann die Färbungen im Colorimeter. Die Schichtdicken der angegebenen Konzentrationen verhalten sich, wenn der 0,05%igen Lösung eine Dicke von 1 mm gegeben wird, wie 1 : 7 : 16 : 34.

A. Eichler.

Zur Messung des Styrolgehaltes eines strömenden Butadien-Styrolgemisches konstruierten. G. Kivenson, J. J. Osmar und E. W. Jones[1] ein Analysengerät, das in seinem Wesen ein mit ultraviolettem Licht arbeitendes Flimmer-Photometer ist.

Eine Lichtquelle L (Wasserstoffentladungsröhre) erzeugt ultraviolettes Licht (siehe Abb. 1). Dieses gelangt über zwei Hohlspiegel H_1 und H_2 zu zwei Analysatorzellen Z_1 und Z_2 aus Quarzglas. Z_1 enthält eine Vergleichsmischung, Z_2 wird von

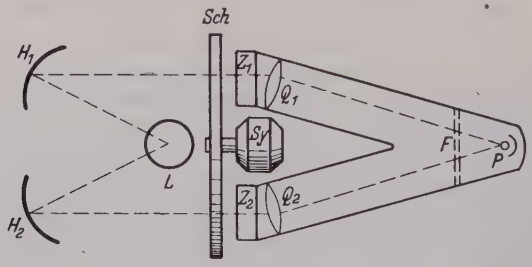


Abb. 1.

dem zu analysierenden Gemisch durchflossen. Die Schichtdicke der Flüssigkeit zwischen den planparallelen Platten der Zellen beträgt 1,5 mm. Über die Quarzlinsen Q_1 und Q_2 gelangt das Licht durch ein Purpurfilter F zu einer Photozelle P. Zwischen den Spiegeln und den Analysatorzellen befindet sich eine rotierende Scheibe *Sch.* Sie wird vom Synchronmotor *Sy* angetrieben und sorgt mittels

[1] Analytic. Chemistry **21**, 769 (1949).

eines in ihr befindlichen Schlitzes dafür, daß abwechselnd Zelle Z_1 und Zelle Z_2 15mal in der Sekunde durchleuchtet werden. Die Photozelle ist nach dem Schema Abb. 2 an einen abgestimmten Verstärker geschaltet. Bei Durchleuchtung von

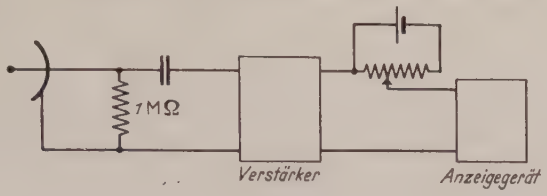


Abb. 2.

Z_1 übermittelt die Photozelle dem Anzeigegerät, einem Millivoltmeter mit einem Meßbereich von 1—10 MV, über den Verstärker einen Spannungsstoß U_1 von $^1/_{15}$ sec Dauer. Bei Durchleuchtung von Z_2 erfolgt ein Spannungsstoß U_2, Dauer ebenfalls $^1/_{15}$ sec. Nur unterscheidet sich diese Spannung um einen gewissen Betrag von U_1, da ja der Styrolgehalt der durchleuchteten Schichten verschieden ist. Die Spannungsstöße können durch eine rechteckige Kurvenform wiedergegeben werden, wenn keine Phasenverschiebung vorhanden ist und harmonische Spannungen durch den Verstärker herausgefiltert werden. Das Anzeigegerät zeigt dann einen dem Verhältnis der Spannungen proportionalen Wert an.

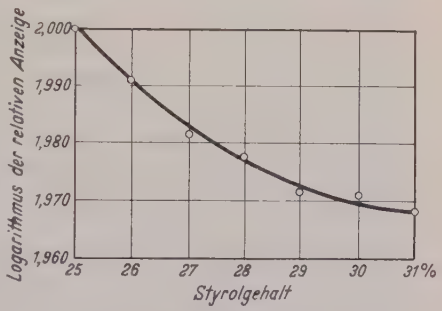


Abb. 3.

Das Instrument muß mit einer Standardmischung geeicht werden. Der bequemeren Handhabung halber wurde die Apparatur an Chloroform-Styrolmischungen erprobt. Abb. 3 zeigt eine Kurve für den Bereich von 25—31% Styrol. Die Abweichungen betrugen in diesem Bereich $\pm$ 0,7% vom Sollwert. Bei geringerem Styrolgehalt sowie bei geringfügigen Änderungen an der Lichtquelle und der rotierenden Unterbrecherscheibe hofft man, eine noch größere Genauigkeit zu erreichen. R. Lang.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Styrol in Mischpolymerisaten mit Kohlenwasserstoffen beschreiben R. C. Crippen und Ch. F. Bonilla[1]. Gegenüber anderen länger dauernden und komplizierteren Vorschriften liefert es schon in 1 Std für Serienanalysen geeignete Werte mit mindestens 3% Genauigkeit. Man depolymerisiert die Substanz durch Erhitzen bei 300° im Vakuum, nitriert und mißt colorimetrisch mit Photoelektrometer oder besser Spektralphotometer mit Blaufilter (größte Lichtdurchlässigkeit bei 365 mμ) nach Eichkurve. Der gefundene Styrolwert ist mit dem empirischen Faktor 2,0 zu multiplizieren, der von Fall zu Fall noch genauer ermittelt werden kann. Die Anwendbarkeit auf substituierte Styrole ist noch nachzuprüfen.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 927 (1949).

Die mit Schliffverbindungen versehene Apparatur besteht aus einem tubulierten Rundkolben, in den einerseits überhitzter Wasserdampf eingeleitet wird und der andererseits nach Wasserkühlung mit der Vorlage und sodann über 2 Sicherheitsflaschen zum Schutz gegen Materialverluste und Verschmutzung mit Pumpenöl mit der Vakuumabsaugung verbunden ist. Die Vorlage enthält 100 ml Tetrachlorkohlenstoff und wird ebenso wie die folgenden Flaschen mit Aceton-Trockeneis-Mischung gekühlt. Zur Depolymerisation wird die Einwaage von 3 g im Rundkolben bei einem Vakuum von 5 –10 mm und Luftdurchperlen auf 300—400° erhitzt und das Destillat in der Vorlage gesammelt. Von der Tetrachlorid-Schicht pipettiert man einen 2—8 mg Styrol entsprechenden Anteil in einen Scheidetrichter, verdünnt auf 15 ml mit CCl_4 und gibt 2 ml Nitrierlösung (gleiche Volumina konz. Schwefelsäure und frisch gekochte und gekühlte Salpetersäure) hinzu. Nach 5maligem Durchschütteln innerhalb 10 min zieht man mit 3mal 15 ml Wasser aus und ergänzt die gesammelten Wasserauszüge auf 50 ml. Die gefilterte und geklärte Lösung wird dann colorimetriert. H. Zellner.

Eine neue Methode zur exakten Bestimmung der Phenole in Schwelteeren und Teerölen, speziell in geringen Mengen derselben, wie sie bei Schwelanalysen anfallen, bringen G. Lambris und H. Haferkorn[1]. Sie bestimmen die Gewichtszunahme von 15—16 g einer 20%igen Kalilauge, die aus verschlossener Wägebürette genau eingewogen wird, nach 1maligem Ausschütteln der Substanzlösung. Von der entstehenden Phenolatlauge wird ein gut abtrennbarer Hauptteil gewogen und der gesondert aus dem Scheidetrichter herausgespülte Rest mit der gleichen (etwa $^1/_5$ n) Salzsäure titriert, mit der die Ausgangs-Kalilauge eingestellt wurde. Auf die Genauigkeit dieser Einstellung kommt es an, nicht auf die genauen Titer der Lösungen als solcher. Die Berechnung beruht auf folgenden Werten: a = Gewicht der angewandten Kalilauge in g; b = Salzsäureverbrauch für 1 g Kalilauge in ml; c = Gewicht der Hauptmenge Phenolatlauge in g; d = Salzsäureverbrauch für den Rest Phenolatlauge in ml. Für das Gewicht dieses Restes ergibt sich aus der Proportionalität von HCl-Verbrauch und Gewicht für Hauptmenge und Rest folgender Ausdruck: $\frac{c \cdot d}{a \cdot b - d}$ und demnach das gesuchte Gewicht der Gesamtphenole zu: $c - a + \frac{c \cdot d}{a \cdot b - d}$.

Wasserfreie Teeröle werden in Benzol-Xylol (1 : 1) gelöst, etwa vorhandene, störende Teilchen abfiltriert. Wasserhaltige Teeröle werden nach der Wägung sofort mit 100 ml Xylol übergossen und das Wasser nach der Xylolmethode entfernt und gewichtsmäßig bestimmt. Dieses enthält auch niedere Säuren bzw. Ammoniak, wenn vorhanden, während übergehende Phenole bis auf sehr kleine Anteile im Xyloldestillat gelöst bleiben (der Fehler ist zu vernachlässigen) und in diesem mit der Hauptlösung wieder vereinigt werden. Diese wird in einen Scheidetrichter (300 ml) filtriert und ungelöster Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen. Die Kalilauge, die mit Xylol-Benzol gesättigt sein muß, wird im Vorratsgefäß mit diesem Gemisch überschichtet. Zur Entnahme dient ein weites, fast bis zum Boden reichendes Rohr mit luftdicht eingesetzter Pipette. Zuführung CO_2-freier Druckluft erleichtert die Füllung der Pipette. Einwaagen erfolgen durch Differenzwägung aus verschließbarer Wägebürette. Die Reaktionsgefäße müssen vor dem Einfüllen mit

[1] Erdöl und Kohle 2, 238 (1949).

Stickstoff gespült werden. Die Einstellung der Kalilauge mit Salzsäure erfolgt mit Kongorot als Indiktor (Vergleichslösung für den Umschlagspunkt!). Nach Zugabe von genau 250 ml Salzsäure wird zu Ende titriert. 3—4 Titrationen sollen um nicht mehr als $\pm$ 0,15% vom Mittelwert abweichen. Die Phenollösung wird kräftig mit der angegebenen Laugenmenge geschüttelt und etwa $^1/_2$ Sdt stehen gelassen. Die Hauptmenge (c) wird dann vorsichtig abgelassen und gewogen. Bei stärkeren Harzabscheidungen verwendet man nur einen aliquoten Volumteil der Phenollösung und wägt etwa 20 g Kalilauge ein. Der nicht rein abziehbare Rest der Phenolatlauge wird sorgfältig in einen Titrierkolben gespült. Man spült einmal mit Wasser, ohne umzuschütteln, und schüttelt dann 3—5 mal mit heißem Wasser. Feste Ausscheidungen spült man mit heraus. Man setzt nun 1 ml Kongorotlösung (1 : 100) zu und titriert.

Mit Testsubstanzen wurde eine Genauigkeit von rund $\pm$ 1% erreicht.

W. Schmieden.

Zur Bleibestimmung in Naphthenaten, die als Siccative gebräuchlich sind, gibt A. Castiglioni[1] in einer vorläufigen Mitteilung eine einfache und genaue Methode an. Eine ätherische Lösung des Bleinaphthenats wird mit Eisessig am Rückflußkühler erwärmt, das Blei als Acetat in wäßrige Lösung gebracht und schließlich als Chromat gefällt. So ermittelte Werte für den Bleigehalt organischen Materials ergeben gute Übereinstimmung untereinander und mit den theoretischen Werten im Gegensatz zu Analysendaten nach Veraschung des Materials. Verfasser betont, daß bereits R. Fresenius[2] sich über Verluste an Blei bei der Verbrennungsanalyse beklagt hat.

Im Einzelnen gestaltet sich die Durchführung der Bleibestimmung folgendermaßen: etwa 1 g Bleinaphthenat wird in 40 ml Äthyläther gelöst, mit 20 ml Eisessig versetzt und $^1/_2$ Std am Rückflußkühler erwärmt. Die abgekühlte Mischung überführt man in einen Scheidetrichter und gibt nach und nach 50 ml Wasser hinzu. Nach Schütteln und Schichtentrennung läßt man die wäßrige Schicht abfließen. Dieser Vorgang wird noch 2mal wiederholt. Die vereinigten wäßrigen Extrakte werden heiß mit einer 15%igen Kaliumchromatlösung im Überschuß versetzt. Wenn sich die überstehende Flüssigkeit von dem Niederschlag klar getrennt hat, sammelt man das Bleichromat. In der Regel enthält der Niederschlag Spuren von Naphthensäure, die eine quantitative Entleerung des Reaktionsgefäßes erschwert. Zunächst wird wiederholt mit Wasser nachgespült und zuletzt das Gefäß mit 95%igem Alkohol gewaschen, ebenso wird die letzte Waschung des Niederschlags mit 95%igem Alkohol vorgenommen. Die Verunreinigung des Niederschlags mit Naphthensäure kann von vornherein verhindert werden, wenn die wäßrigen Extrakte vor dem Erwärmen und der Fällung wiederholt mit Äther behandelt werden. Dieser Vorgang ist aber unbequem und erfordert mehr Zeit. Schließlich wird der Niederschlag bei 105° getrocknet und gewogen.

Der Verfasser beabsichtigt, die Methode zur Analyse weiterer Metallnaphthenate und auch anderer Siccative, bzw. von Mischungen solcher Trockenmittel wie auch zur Identifizierung von Metallsiccativen in Ölen und Lacken heranzuziehen.

K. Gaede.

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 197 (1949).

[2] Traité d'analyse chimique quantitative S. 266 (1898). VII édit franç. Masson et Cie. Paris.

Eine Methode zur Bestimmung von Humus in Sand teilen D. Thoenes und H. W. Joustra[1] mit:

Die zur Gewichtskonstanz getrocknete Sandprobe wird durch ein 2 mm-Sieb gesiebt. Eine Einwaage von genau 10 g wird im 250 ml-Becher mit 50 ml 3%iger NaOH-Lösung 5 min lang gekocht. Nach Abkühlung bringt man den Inhalt in einen 1 l-Meßkolben und verdünnt zur Marke. Zum Ausgleich des Sandvolumens fügt man noch weitere 4 ml Wasser hinzu. Nach Umschütteln läßt man 0,5 Std absitzen. In einen Erlenmeyer-Kolben bringt man sodann y ml der Stammlösung, ferner (50 — y) ml Wasser. Ebenso setzt man einen Blindversuch an mit y = 0. Zur Humuslösung setzt man zu: 20 ml Schwefelsäure 1 : 3, 20 ml 0,01 n $KMnO_4$-Lösung und Siedesteinchen. Man kocht rasch bis zum Auftreten der ersten Blasen und noch weitere 6 min. Nach Abkühlung auf 70° C fügt man genau 20 ml 0,01 n Oxalsäure-Lösung zu und läßt 3 min stehen. Man titriert mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung zurück. Entspricht der Verbrauch hiervon bei der Blindprobe b mg Humus, bei der Hauptprobe h mg, so ist der Humusgehalt 100 (h—b)/g%. Der Humusgehalt ist dem $KMnO_4$-Verbrauch nicht direkt proportional. Zur Berechnung ist die nebenstehende Tabelle angegeben.

ml $KMnO_4$-Lsg.:	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
mg Humus:	0,19	0,39	0,59	0,80	1,01	1,23	1,47

H. Freytag.

Zur Bestimmung von Äpfelsäure in Tabakblättern verwenden M. P. Pjatnickij und A. F. Jureva[2] die Fumaratmethode. Sie beruht auf der Überführung der Äpfelsäure in Fumarsäure, welche mit Quecksilbernitrat als Quecksilberfumarat gefällt wird. In diesem wird das Quecksilber nach dem Verfahren von E. Stotz[3] mit 0,1 n NH_4CNS-Lösung titriert. Die nach dieser Methode untersuchten Tabakblätter enthielten folgende Mengen Äpfelsäure: grüner Tabak von 5,5 bis 13,8%, fermentierter Tabak bis 8,8%, grüner Machorka 11,06%, fermentierter Machorka 5%.

10 g Tabak werden mit 10 ml Schwefelsäure (1 : 8) und Bimssteinpulver zu einer weichen Masse verrieben, welche 12 Std bei 36—40° getrocknet und dann 45 Std mit Äther extrahiert wird. Der Extrakt wird mit 35 ml Wasser versetzt und Äther abgetrieben. Der Rückstand wird in einen 200-ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser verdünnt und die Harzstoffe abfiltriert. 50 ml Filtrat werden mit NaOH neutralisiert, eingedampft, nach Zugabe von 5 ml 3,5% iger NaOH-Lösung erneut eingedampft, 3 Std bei 130° getrocknet und der Rückstand gelöst. Die Lösung wird in einen 50-ml-Meßkolben übergeführt, mit 10%iger Salpetersäure neutralisiert, mit 1 ml 10%iger Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, die Oxalsäure mit 5 ml 10%iger Calciumacetatlösung gefällt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und filtriert. 45 ml Filtrat werden mit 10%iger Kalilauge neutralisiert und nach Zugabe weiterer 5 Tropfen Lauge mit 0,5 g aktiver Kohle 3 min gekocht. Nach Abkühlen wird auf 50 ml verdünnt und filtriert. 40 ml Filtrat werden mit Essigsäure neutralisiert, auf 20—15 ml eingeengt, mit 25 ml 10%iger Salpetersäure in einen 50-ml-Meßkolben übergeführt und nach Zugabe von 4 ml 10%iger $AgNo_3$-Lösung verdünnt und filtriert. 30 ml Filtrat werden zu 10 ml einer 10%igen Lösung von $Hg(NO_3)_2$ in 5%iger Salpetersäure zugegeben. Am nächsten Tag wird der Nieder-

[1] Chem. Weekbl. **45**, 348 (1949).

[2] Biochimija **14**, 196 (1949) [Russisch].

[3] J. of Biol. Chem. **118**, 471 (1937); vgl. diese Z. **124**, 354 (1942).

schlag filtriert, gewaschen und mit dem Filter in eine Lösung von 10 ml Salpetersäure (D = 1,4) in 50 ml Wasser übergeführt. Nach Zugabe von 5%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur beständigen Färbung wird das Gemisch zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit einigen Tropfen 3%igem Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Nach Zugabe von 2 ml gesättigter Eisenammoniumsulfatlösung wir die Lösung mit 0,1 n NH_4CN_5-Lösung titriert (1 ml = 0,003351 g Äpfelsäure).

Die Methode ist anwendbar bei einem Äpfelsäuregehalt von mindestens 3%. Bei niedrigerem Gehalt werden zu hohe Resultate erhalten. Um in diesem Fall richtige Ergebnisse zu erzielen, werden auf je 1 g Tabak 0,03 g chemisch reine Äpfelsäure zugegeben. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Galacturonsäure in Pektinpräparaten sind 2 Verfahren üblich, die von B. Vollmert[1] überprüft wurden. Bei der Methode von Tollens-Lefèvre[2], die auf der Zersetzung der Galacturonsäure durch Kochen mit starker Mineralsäure und Bestimmung der entstehenden CO_2-Menge beruht, wurden die theoretischen Werte mit 12%iger Salzsäure nach 8 Std, mit 20%iger nach 3—5 Std erreicht. Weitere Steigerung der Konzentration führte zu Nebenreaktionen, die den Endpunkt verwischten. Bei Verwendung von 57%iger Jodwasserstoffsäure blieben diese Nebenreaktionen aus. Bereits nach 1—2 Std wurde dabei der Endwert erreicht, der allerdings nur 92,7% des theoretisch zu erwartenden betrug. Die gebildete Kohlensäure muß in Natronlauge oder Bariumhydroxydlösung absorbiert werden.

Die Bestimmung der Säuregruppen durch Titration mit Natronlauge führte nur dann zu denselben Werten wie die Decarboxylierung, wenn keine veresterten Carboxylgruppen vorlagen (z. B. in der Pektinsäure). Mußten veresterte Carboxylgruppen durch Verseifung freigelegt werden wie im Pektin selbst, so errechneten sich zu hohe Galakturonsäurewerte, offenbar wegen Nebenreaktionen, die Natronlauge verbrauchten. In den Reaktionslösungen konnten organische Säuren nachgewiesen werden, doch nicht in Mengen, die den Natronlauge-Mehrverbrauch erklärten.

Wird 57%ige Jodwasserstoffsäure zur Decarboxylierung verwendet, so können Uronsäure- und Methoxyl-Gehalt gleichzeitig bestimmt werden. Für beide zu bestimmenden Gase — CO_2 und CH_3J — stehen Absorptionsmethoden zur Verfügung, die ihre gravimetrische oder titrimetrische Bestimmung erlauben. Bei Absorption der Kohlensäure in Bariumhydroxydlösung sind gewisse Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, um eine teilweise Lösung und Spaltung des Methyljodids zu vermeiden. Bei der Berechnung des Uronsäuregehalts muß der konstante Fehler berücksichtigt werden. H. Haas.

Zur Durchführung der Bestimmung von Galakturonsäure und Methoxyl dient nach B. Vollmert[3] der in Abb. 1 wiedergegebene Apparat. Er besteht aus einem Reaktionskolben von 100 ml Inhalt. Die Vorlage I enthält

[1] Makromolekulare Chem. **3**, 140 (1949).

[2] Lefèvre, K. V., u. B. Tollens: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4513 (1907); vgl. diese Z. **47**, 520 (1908).

[3] Z. Lebensmittelunters. u. -Forschung **89**, 347 (1949).

3 ml 1—2%ige Kaliumjodidlösung. Die zur Absorption von CO_2 gedachte Vorlage 2 soll ein Volumen von nicht mehr als 100 ml haben. Der Blasenzähler 3 wird mit 3 ml $Ba(OH)_2$-Lösung gefüllt; er dient zur Kontrolle der CO_2-Absorption. Die Doppelvorlage 4 enthält zusammen 15 ml 10%iger Natriumacetat-Eisessiglösung (hergestellt durch Auflösen von 10 g wasserfreiem Natriumacetat in 100 ml 96%iger Essigsäure), die kurz vor der Bestimmung mit 20 Tropfen Brom versetzt wird. Dabei sollen sich im

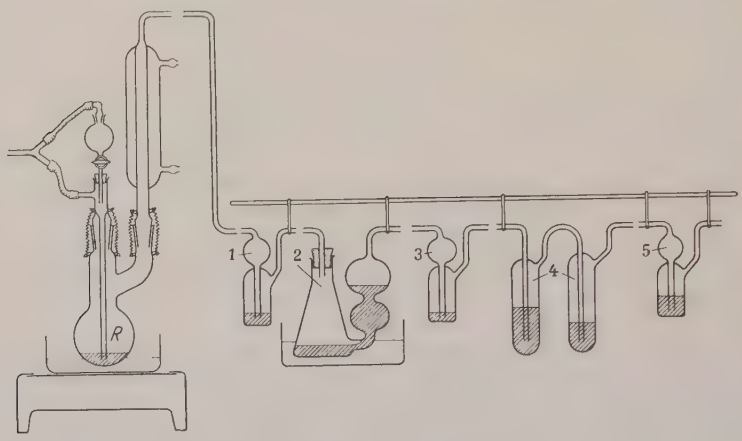


Abb. 1.

1. Teil der Vorlage 10 ml, im 2. Teil 5 ml befinden. Der Blasenzähler 5 enthält wenige ml verd. Ameisensäure.

Zur Bestimmung werden etwa 0,1 g Substanz eingewogen und in den Kolben übergeführt. Nachdem die Apparatur bis einschließlich Vorlage 2 zusammengesetzt ist, wird etwa vorhandenes CO_2 durch einen lebhaften Stickstoffstrom entfernt, was nach etwa 10—15 min erreicht ist. Dann läßt man 5 ml Jodwasserstoffsäure (d = 1,70) zutropfen, füllt die Vorlage 2 mit 30 ml 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung und schließt nun die bereits beschickten weiteren Teile der Apparatur an. Der Kolben wird im Ölbad bei einer Temperatur (des Ölbades) von 150—160° erhitzt. Der Stickstoffstrom soll so reguliert werden, daß im Blasenzähler 1 bei einem Durchmesser des Röhrchens von 3,5—4 mm 2 Blasen pro Sekunde durchlaufen. Nach 1 Std wird der Stickstoffstrom verstärkt und nach Verlauf von ½ Std die Vorlage 2 im Wasserbad von 40—50° ¼ Std lang erwärmt. Danach ist auch die Absorption von CH_3J beendet. Der Inhalt der Vorlage 4 wird in einen ERLENMEYER-Kolben (mit Schliff) übergeführt, der bereits eine Lösung von 2 g Natriumacetat in wenig Wasser enthält. Das überschüssige Brom wird mit 10—15 Tropfen Ameisensäure reduziert und nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 1 g Kaliumjodid zugefügt. Nach 5 min Stehen wird mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß die Decarboxylierung mit einer Ausbeute von nur 92,7% verläuft (offenbar findet gleichzeitig Reduktion der Galakturonsäure statt). Wurden B ml $Ba(OH)_2$-Lösung vorgelegt und zur Rücktitration S ml HCl verbraucht bei einer Einwaage von E mg, so errechnet sich für Pektinsubstanzen

$$\% \text{ Galakturonsäureanhydrid} = \frac{(B—S) \cdot 945}{E}$$

Der Verfasser hat auch eine gravimetrische Bestimmung angegeben, bei der CO_2 in Natronkalk und CH_3J in alkoholischer $AgNO_3$-Lösung absorbiert wird. Für diese Bestimmung ist eine abgeänderte Apparatur beschrieben. Die Fehlergrenze der beiden Verfahren wird mit $\pm 0{,}5\%$ Galakturonsäureanhydrid (absolut) angegeben, die der Methoxylbestimmung mit —0,5 bis —1,0% absolut bei der titrimetrischen und mit $\pm 0{,}05\%$ bei der gravimetrischen Methode. Das titrimetrische Verfahren ist besonders für Reihenuntersuchungen geeignet. L. Acker.

Die quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den Lupinensamen führt A. P. Garbuzova[1] auf nephelometrischem Weg durch. Man extrahiert die Alkaloide aus den zu untersuchenden Lupinensamen in üblicher Weise mit Äther-Chloroformgemisch, überführt die extrahierten Alkaloide in schwachsaure wäßrige Lösung und fällt mit Silicowolframsäure. Die Intensität der entstandenen Trübung wird mit der einer Standardlösung verglichen.

Das zu untersuchende Material wird gut getrocknet und fein zermahlen. Man übergießt 2,5 g Substanz mit 20 ml Äther + Chloroform (2 : 1), fügt 2 ml 15%ige NaOH-Lösung zu und läßt unter mehrmaligem Schütteln 24 Std stehen. Das Gemisch wird dann filtriert, der Niederschlag wird 2 mal mit 20 ml Äther gewaschen und das Filtrat mit 30 ml 1%iger Salzsäure geschüttelt. Nach einigen Sekunden wird der klare Teil der Flüssigkeit in ein 400 ml-Becherglas abgelassen und die Ätherschicht noch einmal mit 30 ml 1%iger Salzsäure behandelt. Nach Verdampfen des Äthers wird die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und mit 1%iger Salzsäure bis zur Marke verdünnt. Man bringt 5 bzw. 7 ml der erhaltenen Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 6,8 ml 1%ige Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser auf $^3/_4$ des Kolbeninhaltes und fällt die Alkaloide mit 0,5 ml 10%iger Silicowolframsäurelösung. Die entstandene Trübung wird mit der einer Standardlösung verglichen. Es ist wesentlich, daß die zu untersuchende Lösung und die Standardlösung die gleiche Acidität besitzen. — Der Titer, der ebenfalls aus Lupinensamen hergestellten Standardlösung wird nach F. Mach und P. Lederle[2] gewichtsanalytisch bestimmt. A. Trofimow.

Für die Bestimmung der Fumarsäure in tierischen Geweben benutzen L. M. Marshall, J. M. Orten und A. H. Smith[3] das Verfahren der Verteilungschromatographie. Frühere Bestimmungsmethoden für die Fumarsäure waren entweder nicht spezifisch oder zu wenig empfindlich. Die Arbeiten von F. A. Isherwood[4], der organische Säuren in Früchten bestimmte, und die theoretischen Arbeiten von A. J. P. Martin und R. L. M. Synge[5] über die Chromatographie waren für diese Arbeit richtunggebend.

Die veröffentlichte Methode sieht die Überführung der organischen Säuren aus dem Untersuchungsmaterial bzw. aus enteiweißten Gewebsextrakten in eine nicht wäßrige Phase, nämlich in eine Amylalkohol-

[1] Dokl. Vses. Akad. Sel'skochoz. Nauk i. V. J. Lenina (Abhandl. d. Allunions-Akad. f. landw. Wiss. „Lenin") **2**, 33 (1949) [Russisch].

[2] Landw. Vers. Stat. **98**, 117 (1921); vgl. diese Z. **88**, 316 (1932).

[3] J. of biol. Chem. **179**, 1127 (1949).

[4] Biochem. J. **40**, 688 (1946).

[5] Biochem. J. **35**, 1358 (1941).

Chloroformmischung vor, welche dann durch eine Adsorptionssäule von besonders behandeltem Silicagel geschickt wird. Auf diese Weise wird eine physikalisch-chemische Aufteilung des stets vorliegenden Säurengemisches erreicht. Eine weitere Reinigung der Fumarsäure von anderen organischen Säuren, die mit ihr gemeinsam die Säule passieren, kann durch wiederholte Chromatographie des Effluats unter Verwendung einer Amylalkohol-Chloroformmischung mit geringerem Amylalkoholgehalt erreicht werden. Die quantitative Bestimmung der Fumarsäure erfolgt schließlich durch Titration einzelner Effluatfraktionen mit 0,004 n Natronlauge unter Verwendung von Thymolblau als Indikator. Die so erhaltenen Werte für die einzelnen Fraktionen werden in ein Koordinatensystem gegen die fortlaufenden Nummern der Fraktionen aufgetragen; man erhält eine Kurve, die einer normalen Fehlerkurve ähnlich ist. Die Reproduzierbarkeit des Verlaufs der Kurve sowie die Lage ihres Gipfelpunktes an gleichen Stellen der Abszisse, auch nach vorherigem Zusatz von anderen organischen Säuren im Überschuß, demonstrieren die Spezifität der Methode.

Eine spezifische, wenn auch weniger empfindliche colorimetrische Methode der Verf.[1] wird zur Kontrolle benutzt.

Obwohl die neue Methode zur Bestimmung der Fumarsäure einer allgemeineren Anwendung fähig ist und ohne große Änderungen auch zur Bestimmung anderer organischer Säuren, z. B. der Bernstein-, Äpfel- und Citronensäure dienen kann, muß auf die gekürzte Wiedergabe einer Arbeitsvorschrift verzichtet werden. Um die Reproduzierbarkeit chromatographischer Methoden zu gewährleisten, sind alle Einzelheiten, die in der Originalvorschrift gebracht werden, zu beachten. K. Gaede.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Gaede. L. Acker. K. Hinsberg. E. Baertich.

Zur Glucosebestimmung in Blut beschreibt G. Pruner[2] eine Mikromethode, die eine Abänderung des Verfahrens von H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[3] ist. Die Abänderungen betreffen:

1. Erhöhung der Konzentration des Kaliumferricyanids auf $3^0/_{00}$. Die Ferricyanidlösung dient nicht nur zur Oxydation der Glucose, sondern gleichzeitig zur Einstellung der Thiosulfatlösung. 2. Gesonderte Bereitung und Aufbewahrung von Ferricyanid- und Natriumcarbonatlösung (2%ig), um eine Reduktion von Ferricyanid in alkalischer Lösung zu verhindern. Diese Ferricyanidlösung ist vollkommen haltbar, wenn man sie mit redest. Wasser ansetzt, durch ein Glasfilter filtriert und vor

[1] Science **108**, 92 (1948).

[2] Anm. chim. applicata **39**, 181 (1949).

[3] Biochem. Z. **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923); vgl. diese Z. **68**, 317 (1926).

Licht geschützt in dunkler Flasche aufhebt. 3. Durch Anwendung einer 0,001 n Natriumthiosulfatlösung wird die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode wesentlich erhöht. 4. Die Stärkelösung wird hergestellt durch Lösen in dest. Wasser und nicht, wie in älteren Vorschriften angegeben, mit gesättigter Kochsalzlösung angesetzt. Konserviert wird die gelöste Stärke durch Zusatz von 5 Tr. Toluol auf 100 ml Lösung.

Die Enteiweißung wird wie üblich mit Zinkhydroxyd durchgeführt. Dabei sind die Konzentrationen der Lösungen gegenüber der Originalmethode gering verändert: Zu 0,8 ml Zinksulfatlösung (2,5 g $ZnSO_4 . 7 H_2O$ und 6,25 ml n Schwefelsäure werden mit dest. Wasser auf 200 ml aufgefüllt) werden 0,10 ml Blut und dann 1,6 ml 0,05 n NaOH-Lösung hinzugegeben. Abweichend von der Originalvorschrift trennt der Verf. den Eiweißniederschlag von der Lösung durch Zentrifugieren. Durch Zusatz von 0,20 g Talkum wird eine bessere und vollständigere Abscheidung des Eiweißniederschlags erreicht. Zur Vermeidung von Bruch in der Zentrifuge werden die Gläser mit Filterpapier umwickelt. Das Waschen des Niederschlags wird ebenfalls auf der Zentrifuge durchgeführt, und zwar einmal mit 2,5 und dann mit 3 ml Wasser. Erstes Zentrifugat und Waschwässer werden mit Wasser auf 8 ml aufgefüllt. Nach Zusatz von je 1 ml Ferricyanid- und Natriumcarbonatlösung werden die Röhrchen mit kleinen Trichtern bedeckt, um das Abdampfen des Wassers zu verhüten und dann 15 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit 2 ml Essigsäure (3%ig) und 3 ml Jodid-Zinksulfatlösung (1 ml einer 25%igen Kaliumjodidlösung und 9 ml einer Mischung aus 5,6 g $ZnSO_4 . 7 H_2O$ + 28 g NaCl, dest. Wasser ad 100 ml) versetzt. Man verschließt die Gläser mit Glasstopfen, mischt durch Umschwenken und titriert nach 5 min mit 0,001 n Thiosulfatlösung, nachdem man genau 5 Tr. Stärkelösung hinzugegeben hat.

Zur Einstellung der Thiosulfatlösung werden zwei große Eprouvetten mit 8 ml Wasser, 1 ml Ferricyanidlösung (3%ig), 1 ml Natriumcarbonatlösung und 3 ml der Jodid-Zinksulfat-Kochsalzmischung beschickt. Aus einer Tabelle — die nicht mit der von Hagedorn-Jensen übereinstimmt — können für die verbrauchten ml Thiosulfatlösung die entsprechenden Werte für Ferricyanid in ml (zur Einstellung der Thiosulfatlösung) und Glucose in mg abgelesen werden. Danach entsprechen 3,000 ml Ferricyanidlösung (3%) 9,113 ml 0,001 n Thiosulfatlösung. Diese Ferricyanidmenge ist ausreichend für die Oxydation einer Glucosemenge entsprechend einem Blutzuckerspiegel von 350 mg% (nicht 0,350 mg%, wie es im Original heißt. Ähnliche Fehler finden sich auch auf S. 185 der Arbeit. Ref.). Mitgeteilte zehn Kontrollwerte weisen Abweichungen von den zu erwartenden Werten um maximal + 4% bzw. — 5,8% auf. K. Gaede.

Zur stufenphotometrischen Bestimmung der Milchsäure in Blut benützt H. Mauer[1] das colorimetrische Verfahren von Mendel-Gold-

[1] Biochem. Z. **319**, 553 (1949).

SCHEIDER, das auf der Umwandlung der Milchsäure mittels H_2SO_4 in Acetaldehyd und Auswertung der durch Kondensation mit Veratrol entstandenen Färbung beruht. Nach eingehenden Untersuchungen konnte nur im Konzentrationsbereich von 0—80 mg% Milchsäure und bei Anwendung von 0,05 ml Veratrollösung (0,125%) zwischen dem Extinktionskoeffizienten (μ) und der Konzentration c_m der Milchsäure ein einfacher funktionaler Zusammenhang von folgender Form ermittelt werden:

$$\log c_m = \frac{\log \mu + 0{,}981}{0{,}441}$$

Man verfährt folgendermaßen: 1 ml Blut wird nach Verdünnen mit 6 ml H_2O mit 0,5 ml 10%iger Natriummetaphosphat-Lösung und 0,5 ml 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Nach Filtrieren werden 4 ml des klaren Filtrats zur Zerstörung der Zucker mit 1 ml $CuSO_4$-Lösung (halbgesättigt) und 1 g $Ca(OH)_2$ versetzt, eine halbe Stunde stehen gelassen und dann zentrifugiert. Vom klaren Zentrifugat werden 0,5 ml in ein verschließbares, in Eiswasser stehendes Reagensglas gegeben. Nach Zugabe von 3 ml konz. H_2SO_4 (p. a. acid lact. MENDEL-GOLDSCHEIDER [KAHLBAUM]) wird durch 10maliges Kippen des Reagensglases gemischt, anschließend 4 min im siedenden Wasserbad erwärmt, dann 2 min in Eiswasser gekühlt. Man fügt jetzt 0,05 ml 0,125%ige alkoholische Veratrollösung hinzu und mischt durch 10maliges Kippen. Nach 20 min wird im Stufenphotometer unter Verwendung des Filters S 53 gemessen. Die Auswertung erfolgt nach der angegebenen Formel, wobei dann noch die vorgenommene Verdünnung (im vorliegenden Fall 1:20) berücksichtigt werden muß. L. ACKER.

Für die Bestimmung von Adrenalin in Blutplasma verbesserten S. ANNERSTEN, A. GRÖNWALL und E. KÖIW[1] das fluorometrische Verfahren. Das Blut-Plasma wird in Natriumthiosulfat zum Schutz gegen Oxydation aufgefangen, dann mit NaOH alkalisch gemacht und die Fluorescenz im U. V. in einem Quarzspektrophotometer durch Photozelle gemessen. Die Fluorescenz ist abhängig von der NaOH-Konzentration und der Zeit und bei Testversuchen erweisen sich scheinbar reine Präparate verschiedener Provenienz als ungleichwertig. Durch Zusatz von Formaldehyd wird die Adrenalin-Fluorescenz ausgelöscht, während die durch die Proteine verursachte Fluorescenz nicht beeinträchtigt wird. Zieht man sie von der Gesamt-Fluorescenz ab, so ergibt sich der dem Adrenalin entsprechende Wert. Gestört wird die Reaktion nur durch Noradrenalin, welches aber viel schwächer fluoresciert. Das BEERsche Gesetz gilt, und ein geringer Leerwert ist vorhanden. Nach Dialyse zeigt sich, daß nur 2,5—3,1% dialysabel, also nicht an Eiweiß gebunden sind. Der normale Adrenalingehalt schwankt zwischen 1,2 und 3,3 γ je Milliliter. K. HINSBERG.

Die colorimetrische Bestimmung von Caronamid nach C. ZIEGLER und J. M. SPRAGUE[2] wurde von H. SH. COLLINS und M. FINLAND[3] untersucht. Das Caronamid ist 4-carboxyphenylmethylsulfonanilid und hemmt

[1] J. clin. a. laborat. invest. **1**, 60 (1949); einen Auszug aus der Arbeit findet man Nature **163**, 136 (1949).

[2] J. Laborat. a. clin. Med. **33**, 96 (1948).

[3] J. Laborat. a. clin. Med. **34**, 509 (1949).

die Penicillinausscheidung durch Blockierung der Nierensekretion. Es kann durch RANEY-Katalysator (gepulvertes Ni-Al) in alkalischer Lösung in p-Aminobenzoesäure (PABA) und Phenylmethylsulfonsäure gespalten werden. Nach Diazotierung wird die PABA durch Kondensation mit Naphthylendiamin colorimetrisch bestimmt. Als Vergleichslösung dient reine PABA oder Caronamid, indem 0,001161 Mole in 20 ml 5%iger Natronlauge gelöst und dann mit Wasser auf 1 l verdünnt werden. Dieser Standard wird zum Vergleich noch im Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 20 mit Natronlauge verdünnt. Diese Konzentrationen entsprechen dann den Caronamidkonzentrationen im Serum. Die Lichtabsorption wird bei 547 mμ gemessen, doch ist die Wellenlänge nicht sehr ausschlaggebend, weil die Kurve flach verläuft.

Ausführung: Man verdünnt 0,5 ml Serum mit 5 ml 5%iger Natronlauge und setzt 2 Tropfen Octylalkohol und dann 0,125 bis 0,25 g RANEY-Katalysator zu. Diese Menge hat sich als optimal erwiesen. Nachdem der Ansatz 2 Std bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und filtriert. Zu 5 ml des Filtrates gibt man 0,5 ml 6 n Salzsäure, dann 0,5 ml 0,2%ige Natriumnitrit-Lösung. Eine Leerprobe wird mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt. Nach 5 min ist die Diazotierung beendet, der Überschuß an Nitrit wird durch 0,5 ml 2%ige Ammoniumsulfamat-Lösung beseitigt, nach 3 min setzt man 0,5 ml Naphthylreagens (frisch hergestellte 0,1%ige wäßrige Lösung von N-(1-naphthyl)äthylendiamin-dihydrochlorid) zu. Die Farbe entwickelt sich innerhalb 30 min vor Licht geschützt und kann dann gemessen werden. Aus äquivalenten Mengen von PABA und Caronamid wird dieselbe Farbtiefe erhalten. Die Eichkurven müssen mit Serum angesetzt werden, da dieses die Farbentwicklung steigert. Es ist nicht günstig, die Farbentwicklung durch Erwärmen im kochenden Wasserbad zu beschleunigen, da sie dann unbeständig wird. Die Anwesenheit von Citrat ist ohne Einfluß, auch überschüssiges Aluminium stört nicht, doch wird durch einen zu großen Überschuß an Katalysator, besonders wenn er zusammenklumpt, die Reaktion beeinflußt. Das Serum kann auch zuvor mit 90%igem Alkohol enteiweißt werden und die Reaktion wird dann in einem aliquoten Teil des Filtrates angestellt. Die Ausbeuten bei Zusatzversuchen betragen fast 100%. K. HINSBERG.

Der qualitative Porphyrinnachweis (Porphyrinschnellprobe) nach BRUGSCH ist nach MARIA NOERING[1] sehr gut, da er in wenigen Minuten eine zuverlässige Bestimmung ermöglicht.

Man füllt 10 ml frischen Harn mit 2 ml Essigsäure und 20 ml (reinen) Äther in ein Reagensglas, verschließt gut und schüttelt, um die Porphyrine in dem Essig-Äther zu lösen; nach erfolgter Dekantierung des Essig-Äthers in ein zweites Reagensglas werden 5 ml Salzsäure hinzugefügt. Bei Untersuchung mit gefiltertem ultraviolettem Licht zeigt sich bei Vorhandensein von Porphyrin eine mehr oder weniger stark rot fluorescierende Salzsäureschicht. E. BAERTICH.

Über die colorimetrische Bestimmung einiger synthetischer Östrogene stellte R. A. DUNFORD[2] Untersuchungen an. Die synthetischen Sexualhormone Stilböstrol, Hexöstrol und Dienöstrol sind alles Derivate

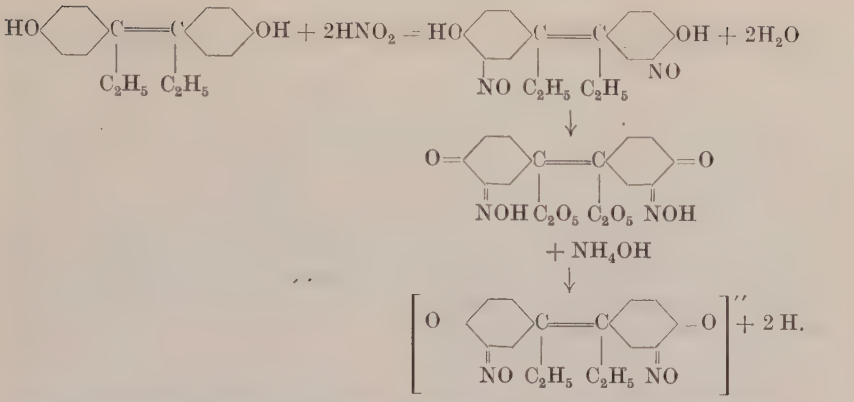
[1] Zbl. inn. Med. **4**, 182 (1949).
[2] Canad. J. Res. **27**, 646 (1949).

des Kohlenwasserstoffs Stilben und unterscheiden sich durch die Lage und Anzahl der Doppelbindungen. Die von MALPRESS angegebene colorimetrische Bestimmungsmethode mit Essigsäure, Schwefel- und Salpetersäure ist zu unempfindlich. GIBBS Phenolreagens gibt keine Farbe, weil p-substituierte Phenole nicht reagieren, dagegen erreicht man in alkalischer Lösung sofort Reduktion mit dem Reagens von FOLIN und DENIS oder von FOLIN und CIOCALTEU. Die Farbe wird bei 640 mμ gemessen, das BEERsche, Gesetz ist erfüllt und es gelingt 0,2—0,5 mg der Hormone zu bestimmen. Man nimmt 5 ml einer Lösung der Hormone in 50%igem Methanol, gibt dazu 5 ml Reagens und nach 5 min 25 ml einer 10%igen Natriumcarbonatlösung. Man schüttelt gut, füllt auf 100 ml auf und kann nach 1 Std colorimetrieren. Die Bestimmung gelingt auch in Tabletten und Ampullen. Bei einer Kontrolle der im Handel befindlichen Präparate zeigte sich, daß die angegebenen Mengen mit den deklarierten Mengen übereinstimmten. Chlorkresol und Phenol selber stören, während Methyl-para-oxybenzoesäure und Propyl-para-oxybenzoesäure, sowie Phenylmercurinitrat keine Farbentwicklung zeigen. K. HINSBERG.

Die colorimetrische Bestimmung von Esestrol und Diäthylstilboestrol ist Gegenstand einer Untersuchung von A. MARIANI und L. TENTORI[1]. Die chemische Bestimmung von synthetischen oestrogenen Substanzen ist ein Problem, das keineswegs als gelöst zu betrachten ist und das bei dem steigenden Umfang der therapeutischen Anwendung dieser Substanzen von großer praktischer Bedeutung ist. Die Verf. gehen kurz auf das Prinzip der bisher gebräuchlichen Methoden ein und beschreiben dann eine eigene Methode unter Verwendung der Untersuchungsergebnisse von R. W. STOUGHTON[2], LICKEN und ZAHN[3], die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf para-substituierte Phenole und nachfolgende Behandlung mit Alkali stark gefärbte Reaktionsprodukte erhielten. Diese Methode läßt sich mit kleinen Abweichungen auch zur Bestimmung synthetischer oestrogener Substanzen, von Esestrol (p, p'-Diäthyl-4, 4'-dioxybenzil) und von Diäthylstilboestrol (p, p'-Diäthyl-4, 4'-dioxystilben) anwenden. Mit Diäthylstilboestrol verlaufen die Umsetzungen nach folgendem Reaktionsschema (siehe S. 475).

Methode: Die synthetischen Wirkstoffe werden in alkoholische Lösung gebracht, aliquote Teile dieser Lösung, die 0,1—1,5 mg Substanz entsprechen, werden zur Trockne gebracht, der Rückstand in 5 ml Pufferlösung (80 ml Eisessig + 15 ml 10%ige KOH-Lösung mit dest. Wasser auf 100 ml ergänzt) aufgenommen, 5 Tropfen konz. Schwefelsäure (d = 1,84) und 2 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumnitrit hinzugegeben. Nach 30 min wird der Ansatz in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, das Reaktionsgefäß mit alkoholischer Ammoniaklösung (450 ml Äthylalkohol + 300 ml konz. Ammoniaklösung, dest. Wasser ad 1 l) gewaschen und dann mit dieser Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Man kühlt den Meßkolben unter fließendem Wasser, füllt nochmals bis zur Marke auf und mißt die Absorption bei 440 mμ. Bei

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 222 (1949).
[2] J. of biol. Chem. **115**, 293 (1936).
[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 103 (1946).



dieser Wellenlänge weisen die beiden synthetischen Östrogene ein Absorptionsmaximum auf. $E\,\frac{1\,\%}{1\,cm}$ beträgt für Esestrol 320, für Diäthylstilboestrol 290. Es sind Eichkurven für einen Konzentrationsbreich von 0,1—1,5 mg beider Substanzen wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Extinktion der Konzentration proportional ist. — Aus Tabletten werden die Östrogene zunächst nach Tubis und Bloom[1] extrahiert. Ölige Lösungen werden vorher nach Vorschrift der Pharmacopia americana U. S. P. XIII behandelt. K. Gaede.

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Andosteron und Testosteron in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone berichten P. E. Hilmer und W. C. Hess[2]. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone werden nach F. P. Veitch und H. S. Milone[3] dargestellt, die Absorption in 0,1 n alkoholischer Kalilauge bei 430 und 460 mμ gemessen. Eine chromatographische Methode, um die beiden Sterone voneinander zu trennen, wird angegeben.

Zur präparativen Darstellung des 2,4 Dinitrophenylhydrazons der Androgene werden 30 mg in 50 ml redestilliertem aldehydfreiem Alkohol aufgelöst und 2 Std am Rückflußkühler mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von 2,4 Dinitrophenylhydrazin gekocht, hiernach gibt man 1 ml konz. Salzsäure zu und kocht nochmals 2 min. Es wird dann mit destilliertem Wasser versetzt, bis eine Trübung auftritt, und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur in Eis gestellt, bis die Fällung vollständig ist. Das rohe Hydrazon wird filtriert und mit 97%igem Alkohol in Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird es in Benzol gelöst und auf eine Säule von 10 mal 15 mm mit Fisher-Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Säule wird mit 100 ml einer 12%igen Lösung von Chloroform-Benzol behandelt, wobei 2 Banden entstehen, von denen die eine, welche dem unveränderten Hydrazin entspricht, eluiert wird. Die andere Bande (Hydrazone) wird mit ungefähr 150 ml Chloroform eluiert. Die Elution kann direkt verfolgt werden und nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, erfolgt Umkrystallisierung aus Alkohol und Wasser. Die Lösung der Hydrazone in 2,5 ml Chloroform mit 120 und 104 γ der betreffenden Hydrazone wird mit 5 ml 0,1 n alkoholischer Kaliumhydroxydlösung behandelt und mit 95%igem Alkohol auf 50 ml verdünnt. Die Absorptionskurve wird im

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 309 (1942).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 822 (1949).
[3] J. of biol. Chem. **158**, 61 (1945).

Beckman-Spektrophotometer aufgenommen, dabei zeigt Androsteron ein Maximum bei 430 mμ und Testosteron bei 460 mμ. Die chromatographische Trennung der Hydrazone erfolgt aus Benzollösung auf einer 100 mm-Säule von Aluminiumoxyd nach Brockmann. Die Säule wird mit 10 ml Benzol, 50 ml 1%igem Aceton in Petroläther und schließlich mit Chloroform gewaschen, bis die Filtrate farblos sind. Dadurch werden alle Hydrazone mit Ausnahme von Oestron eluiert. Nachdem die Lösungsmittel verdampft sind, wird in Benzol gelöst und auf eine 300 mm-Säule von Florisil adsorbiert. Diese wird mit 5 ml Benzol gewaschen und dann mit ungefähr 150 ml 20%igem Aceton in Petroläther eluiert. Das Androgen wird eluiert und aus dem in Chloroform aufgenommenen Niederschlag kann es spektrophotometrisch wie oben beschrieben bestimmt werden. Auf Grund der verschiedenen Absorptionsverhältnisse bei 430 bzw. 440 mμ läßt sich die Endkonzentration nach folgender Gleichung berechnen:

$$C_1 = \frac{K_2^A D^B - K_2^B D^A}{K_2^A K_1^B - K_2^B K_1^A} \qquad C_2 = \frac{D^A - K_1^A C_1}{K_2^A}$$

Hierbei ist C_1 Konzentration des Androsterons, C_2 Konzentration des Testosterons, K_1^A Absorption des Androsteron-Hydrazons bei 430 mμ, K_2^A Absorption des Testosteron-Hydrazons bei 430 mμ, K_1^B Absorption von Androsteron-Hydrazon bei 460 mμ, K_2^B Absorption des Testosteron-Hydrazons bei 460 mμ. D^A Absorptionsmessung der Probe bei 430 mμ, D^B Absorptionsmessung der Probe bei 460 mμ. Bei einem Versuchsansatz mit je 15,5 γ der Hydrazone wurden bei 5facher Wiederholung im Mittel 105% Androsteron und 100% Testosteron wiedergefunden. Die Werte schwankten zwischen 95 und 110 %. Blut kann nach Somogyi enteiweißt werden, der eiweißfreie Extrakt wird 2 Std lang mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, nach dem Abdampfen in Alkohol gelöst, worauf man die Hydrazone in der beschriebenen Weise darstellt. K. Hinsberg.

Eine fluorometrische Methode zur Bestimmung der Pteroylglutaminsäure empfehlen V. Allfrey L. J. Teply, C. Geffen und C. G. King[1]. Die Pteroylglutaminsäure läßt sich durch Permanganat in 2-Amino-4-oxypteridin-6-carbonsäure verwandeln. Das Produkt zeigt eine starke Fluorescenz bei 470 mμ, wenn mit Licht von 365 mμ bestrahlt wird. Die Fluorescenzintensität ist direkt proportional der Pteroylglutaminsäure und diese kann daher bestimmt werden. Es werden hierfür 2 Methoden mitgeteilt, die sich durch ihren Anwendungsbereich unterscheiden. Die Dauer der Oxydation und der p_H-Wert, bei welchem die Messung erfolgt, sind von ausschlaggebender Bedeutung. Salze vermindern selbst in sehr kleinen Konzentrationen in der Regel schon die Fluorescenz. Werden die gegebenen Vorschriften genau eingehalten, kann mit einer Ausbeute von 94—104% gerechnet werden. Von den geprüften organischen Substanzen zeigen einige, wie z. B. Riboflavin Thiamin und Nicotinsäure nach der Oxydation keine Fluorescenz, Tyrosin und Tryptophan nur bei sehr hoher Konzentration. Sind störende Stoffe vorhanden, so kann eine Abtrennung durch Chromatographie erreicht werden. Es gelingt noch, 0,01—10 γ pro ml zu bestimmen und der Vergleich mit biologisch erhaltenen Werten ist befriedigend. K. Hinsberg.

[1] J. of biol. Chem. **178**, 465 (1949).

Namen- und Sachverzeichnis zum 130. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Orginalabhandlung, [L] Literaturbesprechung).

Abderhalden, E. Physiologischer Verbrennungswert von Nahrungs- oder Futtermitteln 27.

Acker, L. Zuckerbestimmung in Hefegebäck 285.

Acker, L., siehe Diemair, W.

Agulhon, H., siehe Bertrand, G.

Aitkenhead, W. C., und Middleton, E. A. Verflüchtigung von Germanium im Bromwasserstoffstrom 329.

Alford, W. C., siehe Palmes, E. D.

Allfrey, V., Teply, L. J., Geffen, C., und King, C. G. Bestimmung der Pteroylglutaminsäure 476.

McAlpine, R. K. Jodometrische Titration von Arsenit in alkalischen Lösungen 365.

Anderson, D. H., siehe Rees, H. L.

Annersten, S., Grönwall, A., und Köiw, E. Bestimmung von Adrenalin in Blutplasma 472.

D'Ans, J., und Höfer, P. Bestimmung kleiner Mengen Chlor-Ion neben viel Brom- und Jod-Ion 79.

D'Ans, J., und Lax, E. Taschenbuch für Chemiker und Physiker 235 [L].

Arloing, F., Morel, A., und Josserand, A. Eisenverbindungen der Ascorbinsäure 334.

Arnold, E., siehe Poethke, W.

Atkinson, H. J., siehe Sowden, F. J.

Avaliani, K. Mikrobestimmung von Chloriden mittels Quecksilber(I)-Jodat 80.

de Bacho, F. Bestimmung von Chlorat 85.

Balatre, P. Bestimmung des Gehaltes an freiem Jod, Jodwasserstoffsäure und Kaliumjodid in Jodtinktur 88.

Baldwin, siehe Bamford.

Baldwin, R. R. Bestimmung von Kohlendioxyd in Gasproben 456.

Ballard, A. E., siehe La Force, J. R.

Ballentine, R., siehe Bernstein, W.

Baltes, siehe Kaufmann.

Bamford und Baldwin. Bestimmung von Kohlendioxyd in Gasproben 456.

Bannenberg, H. J., und van den Hoek, W. Bestimmung des Gehaltes der Kuhmilch an Gesamteiweiß und Casein durch Formoltitration 454.

Barnes, R. B., Richardson, D., Berry, J. W., und Hood, R. L. Quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium in Plasma und Urin 377.

Bastian, R. Spektrophotometrische Bestimmung hoher Kupfergehalte 432.

Batchelor, Th. M., siehe Mosher, R. E.

Baumfeld, I., siehe Feigl, F.

Bayer, O. Acrylnitrilanlagerung an Amine 130.

Beamish, F. E., siehe Currah, J. E.

Bechhold, H., und Gutlohn, L. Kollodiummembran als Filter 226.

Beck, G. Nachweis von Scandium, den seltenen Erden, Zirkonium und Thorium mit Murexid 253.

Becker, G., und Roth, W. A. Bildungswärme wasserverdünnter Salpetersäure 22.

Belcher, R., und Ingram, G. Empfindliche Tüpfelreaktion auf Sulfite 265.

Bellucci, I. Bestimmung von Hypochlorit 86.

Benedetti-Pichler, A. A., und Spikes, W. F. jr. Mikrochemische Bestimmung des Eisens 403.

Bennhold, H., und Schubert, R. Periston und Serumeiweiß, embatischer Effekt 128.

Benson, G., und Kitchen, R. M. Bestimmung kleiner Mengen Essigsäureanhydrid in Essigsäure 450.

Bergmann, F. und Japhe, H. Quantitative Bestimmung von Dicyclopentadien 90.

Berkhout, J., siehe Domingo, W. R.

Berkovič, M. P., und Luzina, G. S. Potentiometrische Bestimmung von Chlor in Gegenwart von Schwefeldioxyd 366.

Bernstein, W., und Ballentine, R. Apparatur zur Auszählung von Isotopen 419.

Berry, J. W., siehe Barnes, R. B.

Bersin, Th. Quantitative Bestimmung der wirksamen Bestandteile von Uzara 297.

Bertrand, G., und Agulhon, H. Bestimmung geringer Mengen Bor in biologischem Material 461.

Bertsch, H., siehe Reychler.

Besson, J. Elektrolytische Bestimmung des Thalliums 436.

Bézier, D. Nachweis von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut 261; siehe auch Charlot, G.

Bezjajko, S. M., siehe Ivanov, B. G.

Biddiscombe, D. P., siehe Coulson, E. A.

Biltz, H., und Hödtke, O. Fällung des dreiwertigen Eisens mit Kupferron 401.

Biltz, W. Ausführung qualitativer Analysen 427 [L].

Bird, E. J., siehe Mosher, R. E.

Bischoff, F. Maßanalytische Titanbestimmung in hochprozentigen Titanpräparaten 195 [Or].

Björling, C. O., siehe Halldin, J.

Blade, E. Eichung des analytischen Gewichtssatzes 236.

Blancpain, Cl., siehe Wenger, P.

Blome, J. Gewichtsanalytische Bestimmung der Alkalien als Sulfate 354.

Bloom, siehe Tubis.

Blumenthal, H. Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen 304; siehe auch Chemiker-Fachausschuß Deutscher Metallhütten- und Bergleute.

Bode, H. siehe Geilmann, W.

Böhme, H. Die Formaldehydmethode zur maßanalytischen Bestimmung von Ammoniumsalzen 69.

Bohanes, A. Untersuchung capillaraktiver Stoffe 106.

Bohm, E., und Sturz, O. Bestimmung des Zusatzes an Sojakeimmasse 285.

Bonilla, Ch. F., siehe Crippen, R. C.

Bordoni, C. Gasvolumetrische Bestimmung von Calciumdisilicid und Silicium 460.

Boresch, C., siehe Diemair, W.

Bottoni, E. Bestimmung des Borgehaltes in Ackerboden und pflanzlichem Material 461.

Bowen, J. B. Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck 352.

Boyle, A. J., Hughey, V. V., und Casto, Cl. C. Bestimmung des Chlorat-Ions in Lösungen der Chloralkalielektrolyse 84; siehe auch Mosher, R. E.

Bremanis, E. Die photometrische Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure 44 [Or].

Brickenkamp, siehe Chamot.

Bridge, siehe DuBridge.

Briglio, A., siehe Shaffer, P. A.

Briscoe, H. V. A., Robinson, P. L., und Stoddart, E. M. Quantitative Abscheidung des Rheniums als Sulfid 222.

Brockman, J. A., siehe Shaffer, P. A.

Brown, siehe DuBridge.

Brown, R. A., siehe Taylor, R. C.

v. Bruchhausen, F., sieh. Schmidt, E.

Brunisholz, G., siehe Flatt, R.

McBryde, W. A. E., siehe Currah, J. E.

Bühler. Lichtelektrisches Spektralphotometer 78.

Burmeister, H., siehe Täufel, K.

Buscarons, F., Marín, J. L., und Claver, J. Nachweis von Alkoholen mit dem Vanadin-Oxin-Komplex 369.

Busev, A. J. Auf Molybdän spezifisch reagierende Atomgruppe 365.

Busev, A. J., und Dmitrieva, N. J. Potentiometrische Manganbestimmung in Nichteisenlegierungen 440.

Bush, S. H., siehe Samsel, E. P.

Bushey, A. H. Acidimetrische Bestimmung von Aluminium 70.

Caldwell, J. R. Alkoholische Schellacklösung zwecks Verhütung des Mitausfallens von Jodstärke 430.

McCall, Ph. J., siehe Munson, P. L.

Callow, H. J., siehe Holt, P. F.

Campbell, H. A., siehe Moores, R. G.

Canals, E. Fällung von Calcium mit Schwefelsäure und Äthylalkohol 251.

Carpenter, Ch. P., siehe Shaffer, C. B.

Carpenter, F. C., siehe Jones, H. O.

Castiglioni, A. Bleibestimmung in Naphthenaten 465.

Casto, Cl. C., siehe Boyle, A. J.

Chambers, D. C., siehe Spies, J. R.

Chamot und Brickenkamp, Fällung von Thiosäuren mit Nitronacetat 228.

Chang, Ch. T., siehe Lacourt, A.

Chapin, R. Selektive Reduzierbarkeit des Hypobromits durch Natriumphenolat 87.

Charlot, G. Bestimmung kleiner Mengen von Chlorat 269. — Reagenzien für den Nachweis der Ionen der Aluminiumgruppe 356. — Redoxindikatoren für den Nachweis von Cerium 254.

Charlot, G., und Bézier, D. Qualitative Analyse ohne Trennung 261.

Charlot, G., Lacroix, S., und Wolff, J. P. Bemerkungen über die Definition der Säuren und der Basen 417.

McChesney, E. W. Bestimmung von Arsen in biologischem Material 438.

Chevenard. Thermowaage 419.

Chmelevsky, V. I., und Postovsky, I. J. Quantitative Analyse von rohem und gereinigtem Carbazol 279.

Cholak, J., und Hubbard, D. M. Spektrographische Bestimmung des Berylliums in biologischem Material und in Luft 102.

Choroschaja, Je. Ss. p_H-Bestimmung 61.

Chrétien und Longi. Elektrolytische Bestimmung des Thalliums 436.

Christol, St. I., Hayes, R. A., und Haller, H. L. Bestimmung von 1-Trichlor-2,2′-bis-(p-chlorphenyl)-äthan in technischem DDT 296.

Chwala, A., und Martina, A. Struktur der Textilhilfsmittel 126.

Ciusa, W. Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluorescenzdaten 96.

Claeys, A., siehe Gillis, J.

Claeys, A., und Gillis, J. Halbquantitative Untersuchung von Chromnickelstählen 248.

Claisen, L. Spaltung von Mesityloxyd 39.

Claver, J., siehe Buscarons, F.

Cohén, A. Rationelle Metallanalyse 67 [L].

Cohen, S. S. Bildung gefärbter Kondensationsprodukte aus Tryptophan und Kohlenhydraten mit Perchlorsäure 104.

Cohn, R., siehe Rosenheim, A.

Collins, H. Sh., und Finland, M. Colorimetrische Bestimmung von Caronamid 472.

Connor, A. C., Swensson, R. E., Park, Ch. W., Gangloff, C., Liebermann, R., und Curtis, G. M. Bestimmung von Jod im Blut 298.

Consden, R., Gordon, A. H., und Martin, A. J. P. Verteilungschromatographie der Aminosäuren 296.

Constantin, G., siehe Jessen, W.

Coulson, E. A., und Biddiscombe, D. P. Quantitative Analyse von rohem und gereinigtem Carbazol 279.

Crippen, R. C., und Bonilla, Ch. F. Verfahren zur Bestimmung von Styrol in Mischpolymerisaten 463.

Critchfield, F. H., siehe Shaffer, C. B.

Cruikshank, A. J., siehe Currah, J. E.

Currah, J. E., McBryde, W. A. E., Cruikshank, A. J., und Beamish, F. E. Organische Schwefelverbindungen zur gravimetrischen Bestimmung von Rhodium 275.

Curtis, G. M., siehe Connor, A. C.

Curtmann, L. J., Margulies, C. und Plechner, W. Die Zirkonsalzmethode zur Entfernung der Phosphorsäure im Gange der qualitativen Analyse 76.

Curtmann, L. J., und Greenslade, T. B. Zirkonsalzmethode zur Entfernung der Phosphorsäure im Gange der qualitativen Analyse 76.

Curtze, W. Herstellung von Eisenverbindungen der Ascorbinsäure 334.

Davis, M. V., und Heath, F. H. Neue Methode zur qualitativen Trennung von Cadmium- und Kupfer(II)-Ionen 434.

Dawbarn, M. C. Bestimmung von Thiamin (Aneurin) im Weißbrot nach der Thiochrommethode 284.

Dean, R. B., und Hawley, R. L. Potentiometrische Chlortitration 82.

Debye, P., und Hückel, E. Berechnung des Aktivitätskoeffizienten 351.

Denk, F., siehe Denk, G.

Denk, G., und Denk, F. Bestimmung von Cadmium als Sulfid 383 [Or].

Dewjatnin, W. A., und Jossikowa, W. M. Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Bariumverbindungen der Ascorbinsäure 333.

Diemair, W., und Acker, L. Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Kindernährmittel 285.

Diemair, W., und Boresch, C. Über den Phosphorstoffwechsel raschwüchsiger Nährhefen 346 [Or]. — Zusammensetzung der Phosphatide der Nährhefen 347.

Diemair, W., und Poetsch, W. Inhaltsbestandteile der Nährhefen 346.

Diemair, W., und Zacharias, R. Über die Entstehung einer Eisenverbindung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 333 [Or].

Diemair, W., siehe Janecke, H.; siehe auch Koch, J.

Dixon, B. E., und Williams, R. A. Bestimmung von Kohlendioxyd in Absorptionsflüssigkeiten 457.

Djang, St. Hochtemperaturbad gefüllt mit Aluminium-Drehspänen 352.

Dmitrieva, N. J., siehe Busev, A. J.

Domingo, W. R., Timmer, H. J., Klaar, L. E. M., und Berkhout, J. Abänderung des Pulfrich-Photometers 422.

DuBridge und Brown. Schaltung zur Beseitigung der Inkonstanz des Anodenstroms bei Elektrometerröhren 240.

Duckert, R., siehe Wenger, P.

Dunford, R. A. Colorimetrische Bestimmung synthetischer Östrogene 473.

Dunn, A. L., und McIntyre, A. R. Nachweis von Bromat in Blut und Harn 299.

Duquenois, P., und Faller. Fällung der Alkaloide und Amine mit Reinecke-Salz 404.

Durham, E. J., siehe Weiser, H. B.

Duval, Cl. Asbestfilter in Gooch-Tiegeln, Verhalten beim Erhitzen 419. — Halbmikroanalytische Bestimmung von Kieselsäure 360. — Trocknen und Veraschen feuchter, sogenannter „aschefreier" Filter 419. — Tüpfelreaktion auf Kobalt 273 . — Siehe auch Peltier, S.

Duval, Cl., und Soye, C. Fällung des Kobalts als Kaliumhexanitritokobaltat 273.

Duwez, P., und Odell, F. Quantitative Bestimmung von kubischem und monoklinem Zirkonoxyd durch Röntgenanalyse 360.

Eddy, C., und Millegan. Calciumfällung mit Alkaliwolframat 251.

Egerton, A. C., und Raleigh, F. V. Bestimmung von Cadmium als Sulfid 383.

Eichhorn, F., siehe Rappaport, F.

Einerhand, J., siehe Glemser, O.

El-Dewi, S. Einfache colorimetrische Zuckerbestimmung in Urin oder Milch 373.

Ellis und Jones. Bestimmung der konjugiert-ungesättigten Bestandteile in Fetten und Ölen 412.

McElroy, L. W., siehe Spencer, E. Y.

Ender, W., und Müller, A. Vorgänge beim Färben mit Palatinechtfarbstoffen 114.

Enk, E. Reduktion von Rhenium(VII) zu Rhenium(IV) 329.

Eppig, H. J., siehe Horan, H. A.

Epton, S. R. Titration anioncapillaraktiver Stoffe mit quarternären Ammoniumverbindungen 112.

Erdos, J. Gasheizblock 420.

Erler, K. Stufenphotometrische Bestimmungen in konzentrierter Natriumbromidlösung. Bestimmungen von Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ion 192 [Or].

Eschemann, H. Chloridtitration nach Mohr 80.

v. Euler, H. Beschleunigte Oxydation von l-Ascorbinsäure in Gegenwart von Metallsalzen 343.

Fainer, P., siehe Ryan, D. E.

Faller, M., siehe Duquenois, P.

Farkas, L., und Lewin, M. Bestimmung von Bromid in Gegenwart von Chloriden 87. — Bestimmung von Hypobromit und Hypochlorit nebeneinander 87.

Fazio, F., siehe Maglio, M. M.

Feigl, F. Oxydation der Polythionate mit H_2O_2 in saurer Lösung 228.

Feigl, F., und Baumfeld, I. Nachweis und Bestimmung von Thallium 435.

Feigl, F., und Feigl, H. E. Reaktionsfähigkeit von innerkomplex gebundenem Palladium und ein neuer spezifischer Nachweis von Cyanid in alkalischer Lösung 443.

Feigl, F., und Krumholz, P. Kölbchen für Gasreaktionen 265.

Feigl, F., und Raacke, J. D. Maskierung der Reaktionen des Molybdat-, Wolframat- und Vanadat-Ions durch Wasserstoffperoxyd 267.

Feigl, H. E., siehe Feigl, F.

Feit, W. Reduktion von Rhenium(VII) zu Rhenium(IV) 329.

Fidler, J. Gravimetrische Bestimmbarkeit von Vanadium mit Harnstoffderivaten 439.

Fiehe, J., und Kordatzki, W. Nichtzuckerstoffe in Kunsthonig 48.

Field, J. Reaktion von Kobalt mit Natriumhydrogencarbonat und Wasserstoffperoxyd 273.

Fill, M. A., siehe Stock, J. T.

Finland, M., siehe Collins, H. Sh.

Fischer, F., siehe Souci, S. W.

Fischer, F. O. Methode zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 447.

Fischer, R., und Karasek, G. Bestimmung der kritischen Mischungstemperatur 421.

Fischer, R., und Kocher, G. Quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin 92.

Fischer, R., und Neupauer, E. Kritische Mischungstemperatur zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen 421.

Fischer, R. B., und Simonsen, G. H. Nickel-, Palladium- und Wismutfällung mit Dimethylglyoxim 76.

Flatt, R., und Brunisholz, G. Potentiometrische Titration der Phosphorsäure mit Silbernitrat 257.

Flotow, E. Reaktionen quarternärer Ammoniumverbindungen 115.

Förch, I. H. p_H-Messung mit Hilfe von Indikatorpapier 418.

La Force, J. R., Ketchum, D. F., und Ballard, A. E. Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Carbonaten, Cyaniden und Alkali- oder Erdalkalisalzen organischer Säuren 360.

Fresenius, R. Verluste an Blei bei der Verbrennungsanalyse 465; siehe auch Gehring, A.

Fresenius, R., Gehring, A., Fuchs, O., und Vulpius, M. Einführung in die qualitative chemische Analyse 427 [L].

Fresenius, R., und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie III. Teil, Band VIIIa, Edelgase 426 [L].

Fuchs, O., siehe Fresenius, R.; siehe auch Gehring, A.

Fuchs, P. Allgemeine Grundlagen für die Einstellung und Korrektur maßanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt 16 [Or]. — Calorimetrie von Futtermitteln 28. — Chemische Wertrechnung 22. — Herstellung beliebig großer Mengen von maßanalytischen und sonstigen Lösungen vorausbestimmten Gehaltes 16. — Theoretische und praktische Kunstgriffe in der Calorimetrie 21 [Or].

Gabbard, J. L. Salzfehler der Chinhydronelektrode 64.

Gad, G. Bestimmung des freien Chlors mit o-Tolidin 83.

Gad, G., und Schlichting, H. Bestimmung des freien Chlors im Trink- und Badewasser 82.

Gadamer, J., siehe Schmidt, E.

Gallagher, T. F., siehe Munson, P. L.

Gangloff, C., siehe Connor, A. C.

Garavini, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 255.

Garbuzova, A. P. Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den Lupinensamen 469.

Gargiulo, M., siehe Intonti, R.

della Gatta, L., Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure 255.

Geffen, C., siehe Allfrey, V.

Gehring, A., Fresenius, R., Fuchs, O., und Vulpius, M. Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe. I. Band. Gewichtsanalyse einschließlich Elektroanalyse 245 [L]. — siehe auch Fresenius, R.

Geilmann, W., und Bode, H. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 18. Mitteilung. Die Fällung des Rheniums als Sulfid durch Natriumthiosulfat 222 [Or]. — Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 19. Mitteilung. Über die Löslichkeit von Re_2O_7 in Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen 320 [Or]. — Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 20. Mitteilung. Über die Abtrennung des Rheniums durch Destillation 323 [Or].

Geilmann, W., und Voigt, A. Bestimmung des Perrhenats durch Fällung als Nitronverbindung 232.

Geilmann, W., und Weibke, F. Quantitative Bestimmung des Rheniums durch Fällung mit H_2O_2 in alkalischer Lösung 228.

Gensch, G., und Jander, G. Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure. II. Mitteilung 200 [Or].

Gericke, S. Analytische Chemie der Düngemittel 456 [L].

Gerlach, W., und Riedl, E. Die chemische Emissions-Spektralanalyse. III. Teil 235 [L].

Gibson. Abhängigkeit der Dichte von Salzlösungen v. der Konzentration 186.

Giesecke, F. Grundlagen der Chemie 415 [L].

Giffen, H. J. Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Bariumverbindungen der l-Ascorbinsäure 333.

Gillis, J., und Hoste, J. Mikroreaktion auf Kalium, Rubidium und Caesium mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan 250.

Gillis, J., Hoste, J., und Claeys, A. Spezifischer Nachweis von Antimon 260. — Spezifisches Reagens auf Germanium (Phenylfluoron) 256.

Gillis, J., Claeys, A., und Hoste, J. Tüpfelreaktion auf Molybdän und Kupfer mit o-Oxyphenylfluoren 266.

Gillis, J., siehe auch Claeys, A.

Glebov, N. A. Bestimmung kleiner und großer Mangangehalte 440.

Glemser, O., und Einerhand, J. Thermometrische Titrationen 396.

Glocker, R. Materialprüfung mit Röntgenstrahlen 416 [L].

Goa, J. Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Reststickstoffes 101.

Godshalk, J. B., siehe Perley, G. A.

Goehring, M. (L. Medicus). Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse 428 [L].

Goerham, W. J. Neue Art der Gasanalyse 423.

Goette, E. Einteilung der capillaraktiven Stoffe 134.

Goffart, G., Michel, G., und Pitance, Th. Elektrometrische Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat 270.

Goldblatt, L. A., siehe Parker, E. D.

Goldstein, H. B. Elektrische Methode zur Unterscheidung zwischen anion- und kationaktiven Verbindungen 107.

Goldstone, N. J. Chemitoxikologische Prüfung von Lebensmitteln 373.

Golse, J. Kaliummercuritetrarhodanid zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers neben Zink 403.

Gorbach, G. Zusatzgerät zu einem Universalheizkörperstativ 420.

Gorbach, G., und Malissa, H. Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen 96.

Gordon, A. F., siehe Samsel, E. P.

Gordon, A. H., siehe Consden, R.

Gordon, L., siehe Willard, H. H.

Gordon, S. M., siehe Klein, D.

Goto, H. Nachweis von Beryllium und Zirkonium 357, 358.

Goto, H., und Sudo, E. Jod-Ionen, Nachweis 89.

Grandmougin, Reduktion von *a*-Nitroso-*β*-Naphthol mit Natriumdithionit 319.

Gratzl-Czermak, E. Eine einfache und genaue Bestimmung von Vitamin B_1 287.

Greenslade, J., siehe Curtmann, L. J.

Grönwall, A., siehe Annersten, S.

Groß, J. W., und v. Roll, E. Titration von Eulan NK mit Jodlösung und Fällung mit Eulan neu 115.

Groß, W. G., Wood, L. K., und McHargue, J. S. spektrophotometrische Bestimmung kleinster Mengen Jod 89.

Großfeld, J., und Heß, H. Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Säuregrades in Mehl und Teigwaren 283.

Großmann, H. Darstellung von Dikaliumquecksilber(II)-rhodanid 403.

Großmann, H., und Hünseler, F. Chinolin-, Pyridin-, Anilin- und Phenylhydrazinkomplex mit Quecksilber-(II)-rhodanid 403.

Gutlohn, L., siehe Bechhold, H.

Haardick, H., siehe Kausche, G.

Häußler, E. P. Verwendung der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion zum Nachweis organischer Verbindungen 450.

Haferkorn, H., siehe Lambris, G.

Hager, H. Fällung von Calcium mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von Glycerin 251.

Hahn, F. L. Jodometrische Bestimmung von Kupfer- und Eisen(III)-salzen 430.

Hahn, F. L., und Windisch, K. Kupfer(I)-jodid als Katalysator 430.

Haines, G. G., siehe Williams, D.

Haines, R. L., und Ryan, D. E. Gravimetrische Bestimmung von Rhodium 275.

Hairhall, L. T., siehe Palmes, E. D.

Hall, J. L., siehe Hartley, L. M.

Halldin, J., und Björling, C. O. Bestimmung von freiem Jod, Jodid und Dichromat nebeneinander auf volumetrischem Wege 88.

Haller, H. L., siehe Christol, St. I.

Halpern, Ph. E., siehe Stevens, C. M.

Hamaker, J. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Brennstoffen 292.

Hamann, V. Erfahrungen bei der Bestimmung des Sojagehaltes in Frischwürsten 286.

Hammock, C. W., und Swift, E. H. Jodometrische Kupferbestimmung 429.

Hansen, L. Quantitative Bestimmung von Dehydroisoandrosteron in reinen Lösungen und in Harnextrakten und Harnfraktionen 381.

Hara, T., siehe Yamato, T.

McHargue, J. S., siehe Groß, W. G.

Hartley, L. M., und Hall, J. L. Schnellverfahren zur Bestimmung des Kollagens in Rindfleisch 454.

Harwood, H. F., siehe Ismail, A. S.

Hawley, R. L., siehe Dean, R. B.

Haworth, W. N. Dimethylverbindung von l-Ascorbinsäure 344.

Hayes, R. A., siehe Christol, St. I.

Headington, C. E., siehe Taylor, R. C.

Heath, F. H., siehe Davis, M. V.

Heidler, K. Bestimmung von Eulan NK und NKF durch Fällung mit Jodkalium 115.

Henck, H. Photoelektrisches Meßgerät zur Blutuntersuchung 378.

Henglein, M. Lötrohr-Probierkunde 428 [L].

Herbert, R., siehe Hirst, E.

Herbo, Cl. Eichung des analytischen Gewichtssatzes 236.

Hermes. Zusammensetzung und Eigenschaften der Mercurisulfocyansäure 403.

Heß, H., siehe Großfeld, J.

Hess, W. C., siehe Hilmer, P. E.

Hesse, G., und Sauter, O. p_H-Messung an Adsorptionsmitteln 65.

Hibbert, E. Methylenblau zur Titration des Titans 196. — Siehe auch Knecht, E.

Hilmer, P. E., und Hess, W. C. Spektrophotometrische Bestimmung von Androsteron und Testosteron 475.

Hiltner, W. Beseitigung von Nullpunktsänderungen bei Verstärkerröhren 240.

Hirst, E., und Herbert, R. Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Bariumverbindungen der l-Ascorbinsäure 333.

Hirst, E. L., Hough, L., und Jones, J. K. N. Trennung reduzierender Zucker und ihre nachfolgende Bestimmung 451.

Hiskey, F. C., siehe Hurd, L. C.

Hödtke, O., siehe Biltz, H.

Höfer, P., siehe D'Ans, J.

Högl, O., siehe Wuhrmann, H.

Hoehn, W. M., siehe Kerr, G. W.

van den Hoek, W., siehe Bannenberg, H. J.

Höter, H., siehe Zerbe, C.

van der Hoeve, J. Nachweis von Naphthalinkernen in Textilhilfsmitteln 176. — Resolin B zum Nachweis von kationcapillaraktiven Stoffen 116. — Solidogen BSE zum Nachweis der Anionaktivität 109. — Solidogen BSE als Reagens für anioncapillaraktive Verbindungen 175. — Unterscheidung zwischen anion- und kationaktiven Verbindungen 107.

Hoffmann, J. I., und Lundell, G. E. F. Abtrennung verschiedener Elemente durch Destillation mit Halogenwasserstoffsäuren 328.

Holford, Cl. J., siehe Whitnack, G. C.

Holness, H. Die Anwendbarkeit von Tannin als Reagens in der qualitativen Analyse 249.

Holness, H., und Mattock, G. Entfernung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse 77.

Holness, H., und Mattock, G. Quantitative Bestimmung von Metallen mit Tannin 249.

Holness, H., und Pate, B. D. Die Fällung der Kieselsäure und deren Trennung von Zirkonium, Zinn und Titan mittels Tannin 250.

Holt, P. F. Magnesiumbestimmung als Magnesiumammoniumphosphat 306.

Holt, P. F., und Callow, H. J. Entleerungsvorrichtung für Mikrobüretten 244.

Holzbecher, Z., siehe Hovorka, V.

Hood, R. L., siehe Barnes, R. B.

Hope, H. B., Moran, R. F., und Ploetz, A. O. Flüssiges Zinkamalgam als Reduktionsmittel für Titan(IV)-salz 196.

Horan, H. A., und Eppig, H. J. Quantitative Bestimmung von Ammoniak in Kobalt(III)-amminen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Ferrocyanid-Ion 274.

Hoste, J. Nachweis von Vanadium mit Diphenylbenzidin 439. — Siehe Gillis, J.

Hotop, W., siehe Kiefer, R.

Hough, L., siehe Hirst, E. L.

Hovorka, V., und Holzbecher, Z. Bestimmung von Uranium mittels Isatin-β-oxim 268.

Hovorka, V., und Macek, J. Bestimmung von Uranium 268.

Hovorka, V., und Sýkora, V. Bestimmung von Uranium 268.

Hovorka, V., Sýkora, V., und Vořišek, J. Bestimmung von Uranium 268.

Hovorka, V., und Vořišek, J. Bestimmung von Uranium 268.

Hubbard, D. M., siehe Cholak, J.

Hückel, E., siehe Debye, P.

Hünseler, F., siehe Großmann, H.

Huggins, C., siehe Sumner, J. B.

Hughey, V. V., siehe Boyle, A. J.

Hundeshagen, F. Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat 311.

Hurd, L. C., und Hiskey, F. C. Destillation von Rhenium aus schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf 330. — Trennung des Rheniums durch Destillation im HCl-Strom 323.

Hurka, W., und Ruždić, I. Bestimmung von Ammonium 70.

Hyslop, F., siehe Palmes, E. D.

Iglauer, H. Chemische Morphinbestimmung im Harn 382.

Ingram, G., siehe Belcher, R.

Intonti, R., und Gargiulo, M. Bestimmung von Chlorat und Hypochlorit nebeneinander auf jodometrischem Wege 86.

McIntyre, A. R., siehe Dunn, A. L.

Iseri, L. T., siehe Mosher, R. E.

Isherwood, F. A. Bestimmung organischer Säuren in Früchten 469.

Ishi, I., siehe Wada, I.

Ismail, A. S., und Harwood, H. F. Modifizierte Hexaminmethode zur Thoriumbestimmung 74.

Ivanov, B. G., und Bezjajko, S. M. Potentiometrische Methode der Bestimmung von Aluminium in Bronzen und im Stahl 359.

Iwanowa, M. F. Spektrophotometrische p_H-Bestimmung 62.

Jaboulay, B. E. Bestimmung von Vanadium in Ferrovanadium 263.

Jackson-Gillis. Entbleiungsmittel bei der Zuckerbestimmung 451.

Jackson, C. R., und Maclaurin, R. D. Fällung von Calcium als Chloranilat 97.

Jacobson, S. D., siehe Mosher, R. E.

Jänecke, E. Zersetzung von $CaCO_3$ beim Erhitzen 314 [Or].

Jakob, W. F., und Jezowska, B. Reduktion von Rhenium(VII) zu Rhenium(IV) 329.

Jander, G., und Spandau, H. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 244 [L].

Jander, G., siehe Fresenius, R.; siehe auch Gensch, G.

Janecke, H., und Diemair, W. Eine einfache colorimetrische Phosphatasebestimmung 56.

Jansen, N. F., siehe van de Kamer, J. H.

Janssen, C., und Spruit, D. Über die Bestimmung kleiner Härtegrade von Wasser nach Clark 281.

Japhe, H., siehe Bergmann, F.

Jessen, W., und Constantin, G. Methodik der colorimetrischen Phosphorsäurebestimmung 289.

Jezowska, B., siehe Jakob, W. F.

Jockers, K., siehe Schwab, G. M.

Johnson, H. O., siehe Parks, Th. D.

Johnson, W. W. A., und Norman, D. P. Spektrographische Bestimmung von Chlor in Textilien 293.

Johnston, J. Zersetzungskurve von Calciumcarbonat 315.

Jones, siehe Ellis.

Jones, E. W., siehe Kivenson, G.

Jones, H. O., und Carpenter, F. C. Bestimmung von Hydroxylamin 30.

Jones, J. K. N., siehe Hirst, E. L.

Jones, M. E., siehe Munson, P. L.

Josserand, A., siehe Arloing, F.

Jossikowa, W. M., siehe Dewjatnin, W. A.

Joustra, H. W., siehe Thoenes, D.

Juday, C., siehe Knudson, H. W.

Jureva, A. F., siehe Pjatnickij, M. P.

Kahle, H., siehe Fresenius, R., und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 426 [L.]

van de Kamer, J. H., und Jansen, N. F. Indirekte Wasserbestimmung in Kartoffelstärke 453.

van de Kamer, J. H., siehe Reith, I. F.

Karasek, G., siehe Fischer, R.

Karlik, B., siehe Fresenius, R., und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 426 [L].

Kastelic, J., siehe Spencer, E. Y.

Katz, H. L., siehe Lisan, P.

Kaufmann und Baltes. Bestimmung der konjugiert-ungesättigten Bestandteile in Fetten und Ölen 412.

Kaufmann, siehe Mühlbeck.

Kausche, G., und Haardick, H. Aufnahme von $P^{3}_{1}{}^{2}_{5}$ durch Colibakterien 347.

Kerr, G. W., und Hoehn, W. M. Qualitative Bestimmung von Steroiden 381.

Ketchum, C. F., siehe La Force, J. R.

McKie, P. V. Reinigung von Para-Toluolsulfamid durch Krystallisation aus Alkohol oder heißem Wasser 398.

Kiefer, R., und Hotop, W. Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe 68 [L].

Kinder, J. F., und Wertzler, R. Wirkungsweise und Handhabung des Massenspektrometers 424.

King, C. G., siehe Allfrey, V.

Kinzerskaja, K. N. Skala zur colorimetrischen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff 452.

Kirk, P. L., siehe Stern, H.

Kissin, G. H., siehe Yeck, R. P.

Kistemaker, I. Gegenwärtiger Stand der Analyse von Gasen mit Hilfe des Massenspektrometers 423.

Kitchen, R. M., siehe Benson, G.

McKittrick, D. S., und Schmidt, C. Chlortitration in essigsaurer Lösung 78.

Kivenson, G., Osmar, J. J., und Jones, E. W. Messung des Styrolgehaltes in Butadien-Styrolgemisch 462.

Klaar, L. E. M., siehe Domingo, W. R.

Klarmann, B. Über die Ermittlung der Dichte wäßriger Salzlösungen 186 [Or].

Klein, D., Weiner, N., und Gordon, S. M. Bestimmung und Identifizierung von Progesteron mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 103.

Klement, R. Die chemische Verbindung 58 [L].

Klimenko, W. G. Mikrobestimmung des Gesamtschwefels in biologischem Material 299.

Klinger, P., Stengel, E., und Wirtz, H. Nachweis von Titan mit Chromotropsäure 359.

Klosa, J. Wasserbestimmung und Entwässerung organischer Lösemittel und anderer Produkte 374.

Klotz, J. M., und Walker, F. M. Verschiebung und Abschwächung der Intensität der Extinktionsmaxima von Indikatoren durch Serumalbumin 62.

Knecht, E., und Hibbert, E. Bestimmung des Methylenblaugehaltes mit Titan(III)-chlorid 196.

Knobloch, H. Reaktion der Dehydro-Ascorbinsäure mit Eisensalz 344.

Knowles, H. B., und Lundell, G. E. F. Oxydimetrische Bestimmung von Niobium 264.

Knudson, H. W., Meloche, V. W., und Juday, C. Reaktion von Zinn mit Hämatoxylin 358.

Knüchel, F., siehe Koniakowsky, [L]

Koch, H. Schweißen und Schneiden 60 [L].

Koch, J., und Diemair, W. Herstellung von Eisenverbindungen der l-Ascorbinsäure 334.

Kocher, G., siehe Fischer, R.

Kofler, L. Mikroschmelzpunktsapparat 421.

Kofler, L., und Kofler, W. Heizbank zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen 420.

Kofler, W., siehe Kofler, L.

Kohn, M. Fällungen von Arsen, Antimon und Wismut durch metallisches Kupfer in Gegenwart von Alkalicyaniden und Alkalien 364. — Reaktionen von Ferro- und Ferricyaniden 367. — Reaktionen von Uranylcyanoferrat(II) 429.

Kolthoff, I. M., Stenger, V. A., und Moscovitz, B. Aluminiumbestimmung als Benzoat 252.

Koniakowsky, L., und Knüchel, F. Nepholometrische Cholesterinbestimmung 91.

Kordatzki, W. Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe 417 [L].

Kordatzki, W., siehe Fiehe, J.

Kors, H. H. Erfahrungen in der p_H-Messung 63.

Kortüm, G. Bestimmung von Phosphat-Ion 77. — Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes von Nitriersäure 77.

Köiw, E., siehe Annersten, S.

Köszegi, D. Quantitative Fällung des dreiwertigen Eisens in schnell filtrierbarer und auswaschbarer Form 401 [Or].

Köszegi, D., und Salgó, É. Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid als Alkaloid- und Aminreagens und seine praktischen Anwendungen 403 [Or].

Koverga, A. S. Mikromethode zur Bestimmung der Summe der Alkaloide von Belladonna und Datura 297.

Krauß, F., und Steinfeld, H. Reduktion von Rhenium(VII) zu Rhenium(IV) 329.

Kreulen, D. J. W. Bestimmung des Schwefelgehaltes in festen Brennstoffen 292.

Krumholz, P., siehe Feigl, F.

Kühn, K. Die Anreicherung von Molybdän aus verdünnter Lösung durch Adsorption 210 [Or].

Kuhn, R., und Ludolphy, E. Neues empfindliches und spezifisches Reagens auf Kobalt 367.

Kulenok, M. J. Photocolorimetrische Bestimmung von gelösten Zuckerstoffen 278.

Kurmies, B. Humusbestimmung nach dem Bichromatverfahren 294.

Kutzelnigg, A. Eine neue Reaktion auf Kobalt 76. — Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions 317 [Or].

Labalade, siehe Lacroix, S.

Lacourt, A., Chang, Ch. T., und Vervoort, R. Erfassung von Chlor, Brom und Schwefel in der organischen Elementaranalyse 82.

Lacourt, A., und Timmermann, A. M. Volumetrische Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen 277.

Lacroix, S. Genaue Methode zur Trennung von Gallium und Aluminium und zur acidimetrischen Bestimmung von Aluminium, Indium und Gallium 354.

Lacroix, S., und Labalade. Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Kieselsäure 361.

Lacroix, S., siehe auch Charlot, G.

Lambris, G., und Haferkorn, H. Bestimmung der Phenole in Schwelteeren und Teerölen 464.

LaLande, W. A., siehe Müller, J. H.

Langbein, H. Heizwertbestimmungen 25.

Langenbeck, W. Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten 60 [L]. — Lehrbuch der organischen Chemie 446 [L].

Larionov, Ju. A., siehe Rajnes, M. M.

Lax, E., siehe D'Ans, J.

O'Leary, W. J., und Papisch, J. Selektive Reaktion von Silicowolframsäuren mit Caesium 267.

Lederle, P. Antimonelektrode zur p_H-Messung in Böden 64. — Bestimmung der leichtlöslichen Nährstoffe Phosphorsäure und Kalium in Böden 100.

Lehmann, G. Die Wasserstoffionenmessung 58 [L].

Levvy, G. A. Arsenbestimmung in biologischem Material 438.

Levy, L. F. Reduktionswirkung von Ascorbinsäure in 20%iger Salzsäure 336.

Lewin, M., siehe Farkas, L.

Licken und Zahn. Einwirkung von salpetriger Säure auf para-substituierte Phenole 474.

Liebermann, C., u. Lindenbaum, S. Darstellung von Phenylfluoron 256; Darstellung von Methylfluoron 260.— Darstellung von o-Oxyphenylfluoren 266.

Liebermann, R., siehe Connor, A. C.

Lieneweg, F. Gleichspannungsverstärker mit hochohmigen Elektroden (Glaselektroden) für p_H-Messungen 240.

Lieneweg, F. Vollelektrischer Polarograph 238.

Lindenbaum, S., siehe Liebermann, C.

Lingane, J. J. p_H-Standard 63.

Linsenmeier, K. Untersuchung capillaraktiver Stoffe 106.

Lisan, P., und Katz, H. L. Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen 71.

Longi, siehe Chrétien.

Lorenzini, P. Bestimmung von Phosphatiden, Gesamtfett, Cholesterin und Neutralfett in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten 379.

Löwe, F. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners 416 [L].

Lowe, C. S., siehe White, Ch. E.

Lucas, H. J., siehe Redemann, C. E.

Ludolphy, E., siehe Kuhn, R.

Lundell, G. E. F., siehe Hoffmann, J. I.; siehe auch Knowles, H. B.

Lux, H., Stock, A., und Stähler, A. Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse 428 [L].

Luzina, G. S., siehe Berkovič, M. P.

Lykken, L., und Rae, J. Bestimmung der relativen Farbdichte von Flüssigkeiten (Schmierölen) 459.

Lykken, L., siehe Parks, Th. D.

Maassen, G. Spektralanalytische Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink in Bronze und Rotguß 271.

Macek, J., siehe Hovorka, V.

Maclaurin, R. D., siehe Jackson, C. R.

Maglio, M. M., und Fazio, F. Abtrennung von Chlor-Ion von Hydrosulfid- und Sulfid-Ion 79.

Malissa, H. Verbesserungen an Laboratoriumshilfsgeräten für mikrochemische Arbeiten 420. — siehe auch Gorbach, G.

Manneck, H. Fällung von Methylcellulose mit Jod-Jodkalilösung 127.

Margulies, C., siehe Curtmann, L. J.

Mariani, A., und Tentori, L. Colorimetrische Bestimmung von Esestrol und Diäthylstilboestrol 474.

Marín, J. L., siehe Buscarons, F.

Marshall, L. M., Orten, J. M., und Smith, A. H. Bestimmung der Fumarsäure in tierischen Geweben 469.

Martin, A. J. P., und Synge, R. L. M. Theoretische Arbeiten über die Chromatographie 469.

Martin, A. J. P., siehe Consden, R.

Martina, A., siehe Chwala, A.

Mattock, G., siehe Holness, H.

Matviak, M. Chloridbestimmung in Wolframsäure und Natriumwolframat 79.

Mauer, H. Stufenphotometrische Bestimmung der Milchsäure in Blut 471.

Maun, E. K., und Swift, E. H. Jodometrische Zinkbestimmung 432.

Maurer, K., und Schiedt, B. Reaktion der l-Ascorbinsäure mit Eisensalz 334.

Medicus, L. Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse 59 [L].

Medicus, L., siehe Goehring, M.

Meeker, C. C., siehe Williams, D.

Mehlig, J. P., und Shepherd, M. J. Bestimmung von Jodid und Cyanid 88.

Mehrotra, R. C. Adsorptionsindikatoren zur Titration von Rhodan-Ionen mit Silbersalz 391. — Argentometrische Titration von Thiocyanat mit Adsorptionsindikatoren 446. — Fällungsmaßanalytische Bestimmungen mit Adsorptionsindikatoren 444. — Fällungsmaßanalytische Bestimmung von Quecksilber(I)-Ion unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren 390 [Or]. — Fällungsvolumetrische Bestimmung von Silber- und Thallium(I)-Ion nebeneinander 437. — Maßanalytische Bestimmung von Thallium-Ion 446. — Titration von Brom- und Jod-Ionen mit Silbernitrat und Adsorptionsindikatoren 445. — Titration von Chlor-Ion mit Silbernitrat und Adsorptionsindikatoren 445. — Volumetrische Bestimmungsmethode von Thallium 436.

Meloche, V. W., siehe Knudson, H. W.

Merikanto, B., siehe Ringbom, A.

Meyer-Döring, H. H. Nachweis des β,β'-Dichlordiäthylsulfids durch 2,6-Dichlorphenol-Indophenol 232.

Meyer, R. J., und Speter, M. Jodatmethode zur Thoriumbestimmung 74.

Michel, G., siehe Goffart, G.

Middleton, E. A., siehe Aitkenhead, W. C.

v. Mikusch, J. D. Pandienzahl zur Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren 412 [Or].

Millegan, siehe Eddy, C.

Milone, H. S., siehe Veitch, F. P.

Minor, W. Fällung von Cadmiumsulfid aus ammoniakalischer Lösung 386.

Mohnke, A., siehe Nolte, E.

Monnier, D., Pardova, I., und Wenger, P. E. Colorimetrische Kupferbestimmung 431.

Monnier, D., Rusconi, Y., und Wenger, P. Colorimetrische Bestimmung von Borax 251.

Monnier, D., siehe Wenger, P. E.

Monoco, A. R., siehe Palmes, E. D.

Moores, R. G., und Campbell, H. A. Bestimmung des Theobromins und Coffeins in Kakao-Material 93.

Moran, R. F., siehe Hope, H. B.

Morel, A., siehe Arloing, F.

Moscovitz, B., siehe Kolthoff, I. M.

Mosher, R. E., Boyle, A. J., Bird, E. J., Jacobson, S. D., Batchelor, Th. M., Iseri, L. T., und Myers, G. B. Gebrauch der Flammenphotometrie für die quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium in Plasma und Urin 377.

Mossel, D. A. A., siehe Reith, I. F.

Mühlbeck, Kaufmann und Wolff. Nephelometrische Bestimmung von Cholesterin 91.

Müller, A., siehe Ender, W.

Müller, J. H., und LaLande, W. A. Trennung des Rheniums von Molybdän und anderen Sulfosalzbildnern 320.

Münchberg, F. Einige Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse 92.

Munson, P. L., Jones, M. E., McCall, Ph. J., und Gallagher, T. F. Nachweis von Steroiden 381.

Myers, G. B., siehe Mosher, R. E.

Nabl, A. Oxydation von Thiosäuren durch H_2O_2 in alkalischer Lösung 228.

Naftel, J. A. Colorimetrische Borbestimmung 98.

Naiman, B. Theorie von Debye-Hückel und ihre Anwendung auf die Lehre vom Löslichkeitsprodukt 351.

Narasingarao, C., siehe Ramanalah, S. V.

Nassau, M., siehe Sommer, F.

Neu, R. Fällung von Celluloseglykolsäure 115.

Neubauer, H., und Schneider, W. Extraktion des Bodens mit Roggenkeimpflanzen 100.

Neupauer, E., siehe Fischer, R.

Nicolet, B. H., siehe Shinn, L. A.

Niezoldi, O. Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie 246 [L].

Noddack, I. Reduktion von Rhenium(VII) zu Rhenium(IV) 329.

Noering, M. Qualitativer Porphyrinnachweis (Porphyrinschnellprobe) 473.

Nolte, E., und Mohnke, A. Härtebestimmung des Wassers 281.

Norman, D. P., siehe Johnson, W. W. A.

Norwitz, G. Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen 71.

Noyce, W. K. Modifizierter Dumas-Apparat zur Stickstoffbestimmung 448.

Odell, F., siehe Duwez, P.

Ogawa, E. Dampfdruck von Re_2O_7 329.

Okolov, F. S. Bestimmung gelöster Ascorbinsäure aus der Reaktionsgeschwindigkeit 288.

Orten, J. M., siehe Marshall, L. M.

Osmar, J. J., siehe Kivenson, G.

Osthaus, B. B. Bestimmung von Zink in Silicaten (Glas) 433.

Ostwald, W. O. Spontan-Ultrafilter 226.

Overbeck, W. Bestimmung des Cellulose- und Gesamtkohlenhydrat-Gehaltes des Buchenholzes 291.

Palmes, E. D., Alford, W. C., Hyslop, F., Monoco, A. R., und Hairhall, L. T. Nachweis von Beryllium 357.

Papisch, J., siehe O'Leary, W. J.

Pardova, I., siehe Monnier, D.

Park, Ch. W., siehe Connor, A. C.

Parker, E. D., und Goldblatt, L. A. Nachweis kleiner Mengen Isobutylen 369.

Parks, Th. D., Johnson, H. O., und Lykken, L. Bestimmung der Alkalimetalle mit dem Flammenphotometer 69.

Pate, B. D., siehe Holness, H.

Pelshenke, P. Schrotgärmethode zur Bestimmung der Kleberqualität bei Weizen 373.

Peltier, S., und Duval, Cl. Gravimetrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart etwa der zwanzigfachen Menge Magnesium 251.

Pennington, W. A. Bestimmung von Wasser in der Kühlflüssigkeit Freon 12 (Dichlorodifluoromethan) 374.

Perley, G. A., und Godshalk, J. B. Elektrometrische pH-Messung 63.

Peshkov, I. A., siehe Tananaev, N. A.

Petrova, L. N. Bestimmung der Bromzahlen ungesättigter Carbonylverbindungen 277.

Pfeiffer, P., siehe Trénel, M.

Pfeifer, J. Härtebestimmungen des Wassers 281.

Pfundt, P. Quantitative Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in technischen Ammonsalzen 204.

Pitance, Th., siehe Goffart, G.

Pjatnickij, M. P., und Jureva, A. F. Bestimmung von Äpfelsäure in Tabakblättern 466.

Plasencia, H. T. Gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Halogen und Silber in photographischen Emulsionen 96.

Plechner, W., siehe Curtmann, L. J.

Ploetz, A. O., siehe Hope, H. B.

Ploum, H. Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen und Antimon 74.

Poethke, W., und Arnold, E. Bestimmung des Morphins in Mohnkapseln 376.

Poetsch, W., siehe Diemair, W.

Poluektov, N. S. Katalytische Eigenschaften der Verbindungen des siebenwertigen Rheniums 259.

Poluektov, N. S. Nachweis von Rhenium 442.

Postovsky, I. J., siehe Chmelevsky, V. I.

Prodinger, W. Untersuchungen über die Hydrolyse des Acetoxims 36 [Or].

Prodinger, W., und Schwieder, G. Über die maßanalytische Bestimmung des Hydroxylamins 29 [Or].

Proske, O., siehe Chemiker-Fachausschuß Deutscher Metallhütten- und Bergleute.

Pruner, G. Glucosebestimmung in Blut 470.

Quadbeck, G. Vehikelwirkung der niedermolekularen Glykole und Glykolderivate 129. — Eignung der Polyglykole für therapeutische Zwecke 130.

Raacke, J. D., siehe Feigl, F.

Rabaglia, T. Bestimmung der Salicyl- und p-Aminosalicylsäure im Harn 381.

Rae, J., siehe Lykken, L.

Raghava Rao, Bh. S. V. Rhodamin 6 G als Indikator für oxydimetrische Titrationen 61.

Rajnes, M. M., und Larionov, Ju. A. Analyse eines Gemisches von Essigsäure und Essigsäureanhydrid 370.

Raleigh, F. V., siehe Egerton, A. C.

Ramanaiah, S. V., und Narasingarao, C. Kaliumchromat als Entbleiungsmittel bei der Zuckerbestimmung 451.

Rappaport, F., und Eichhorn, F. Oxydation der Reststickstoffbestandteile mit Hypobromit in alkalischem Medium 101.

Raschig, F. Bestimmung von Hydroxylamin 29.

Rathsburg, H., und Schüerer, A. Mikroreaktion auf Kalium, Rubidium und Caesium mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan 250.

Rechmann, H. Über die potentiometrische Titration von Kaliumrhodanid mittels Natriumhypobromitlösung 39 [Or].

Redemann, C. E., und Lucas, H. J. Diäthylenglykol als Lösungsmittel bei der Verseifung 148.

Rees, H. L., und Anderson, D. H. Bestimmung von Spuren Benzaldehyd in Benzylalkohol 452.

Reichstein, T. Monomethylverbindung von l-Ascorbinsäure 344.

Reinhold, J. Verwendung von Kochsalzlösung zur p_H-Bestimmung in Böden 65.

Reith, I. F., Mossel, D. A. A., und van de Kamer, I. H. Indirekte Wasserbestimmung in Lebensmitteln 452.

Reppe, W. Polyvinylmethyläther 127. — Polyvinylpyrrolidon 128.

Reychler und Bertsch, H. Triäthylcetylammoniumcetylsulfat, Laurylpyridiniumlaurat und Laurylpyridiniumlaurylsulfat 111.

Rheinboldt, H., und v. Schmitz-DuMont, O. Chemische Unterrichtsversuche 68 [L].

Rhiem, H. Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums im Boden durch Laktatextraktion 99.

Richards, T. W. Eichung des analytischen Gewichtssatzes 236.

Richardson, D., siehe Barnes, R. B.

Ridyard, H. N. Pipetten hoher Genauigkeit und Schnelligkeit und Titrationsapparat 241.

Riedl, E., siehe Gerlach, W.

McRieman. Calcium-Fällung mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von Ameisensäure 251.

Ringbom, A., und Merikanto, B. Volumetrische Bestimmung von Calcium 70.

Ringbom, A., und Wilkmann, B. Amperometrische Titrationen mit Indikatoren; Titration von Aluminium, Magnesium und Calcium 236.

Rivot. Bestimmung des Kupfers als Kupfer(I)-rhodanid 301.

Roberts, A. G. Feststellung des Nitratgehaltes in gemischten Cellulosestern 290.

Robinson, A. D., siehe Spencer, E. Y.

Robinson, P. L., siehe Briscoe, H. V. A.

Roe, J. H., siehe Smith, B. W.

v. Roll, E., siehe Groß, J. W.

Root, W. C. Abhängigkeit der Dichte von Salzlösungen von der Konzentration 186.

Rosenheim, A., und Cohn, R. Mercurisulfocyansäure 403.

Rosenthaler, L. Abscheidung von Strychnin und Chinin mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid 403.

Roßmann, B. Zuckerbestimmung in Kartoffelauszügen 283.

Roth, H. Chemische Bestimmung des Vitamins B_1 in Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten 94. — Reaktion von Eulan neu mit Kupfertetraminsulfat 115.

Roth, W. A. Bildungswärme von Schwefelsäure 23. — Erfahrungen mit der calorimetrischen Bombe 21. — Siehe auch Becker, G.

Ruscin, S. L. Salze der l-Ascorbinsäure 333.

Rusconi, Y., siehe Monnier, D., siehe auch Wenger, P. E.

Ruthardt, K., siehe Seith, W.

Ruždić, I., siehe Hurka, W.

Ryan, D. E., und Fainer, P. Bestimmung von Palladium neben den anderen Metallen der Platingruppe 276. — Siehe auch Haines, R. L.

Sacks, J. Eine vollständig aus Glas bestehende Filtrationsapparatur für Versuche mit Spuren von radioaktiven Substanzen 419.

Saint-Sernin, A. Calcium-Fällung mit Alkaliwolframat 251.

Salgó, É., siehe Köszegi, D.

Samsel, E. P., Bush, S. H., Warren, R. L., und Gordon, A. F. Bestimmung von Natrium, Kalium, Aluminium und Zink in Carboxymethylcellulose-Derivaten 290.

Sandell, E. B. Trennung von Gallium und Aluminium als Oxinverbindungen 355.

Šandl, Z., siehe Tomíček, O.

Sarudi (v. Stetina), I. Bestimmung des Kupfers als Kupfer(I)-rhodanid und seine Trennung von Arsen und Zink 301 [Or]. — Eisen-Bestimmung mit Kupferron 401.

Sauter, F. Dichte wäßriger Salzlösungen 186.

Sauter, O., siehe Hesse, G.

Scarzynsky, B. Absorptionsbande der Ascorbinsäure 339.

Schachtschabel, P. Bestimmung des Kalkbedarfs des Bodens 64. — Verwendbarkeit von Glas- und Antimonelektrode 65.

Schäfer, H., und Wilde, E. Bestimmung von Sulfonsäure-Amiden durch thermometrische Titration mit Hypochlorit 396 [Or].

Scheibler, C. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 255.

Schiedt, B., siehe Maurer, K.

Schleicher, A. Neue Vorschriften zur quantitativen Analyse durch innere Elektrolyse 425. — Rationelle Analyse 21.

Schleicher, A., und Schlösser, O. Über den Fällungswiderstand bei elektroanalytischen Bestimmungen 1 [Or].

Schlichting, H., siehe Gad, G.

Schlösser, O., siehe Schleicher, A.

Schluß. Fällung von Calcium als Chloranilat 97.

Schmidt, C., siehe McKittrick, D. S.

Schmidt, E., Gadamer, J., und v. Bruchhausen, F. Anleitung zur qualitativen Analyse 59 [L].

Schmitz-DuMont, O., siehe Rheinboldt, H.

Schneider, W., siehe Neubauer, H.

Schöller, C. Faseraffine und farbstoffaffine Egalisierungsmittel 112.

Schönheimer, R., und Sperry, W. M. Verfahren zur Cholesterinextraktion 91.

Schrader, E. Herstellung von 2,4-Dinitrobenzfuroxan 251.

Schubert, R., siehe Bennhold, H.

Schuerer, A., siehe Rathsburg, H.

Schütz, A. Wassergehaltsbestimmung in Butter 453.

Schulerud, Bestimmung des Säuregrades in Mehl 283.

Schultes, H. Bestimmung von Aceton 36, 37.

Schulz, O. F., siehe Sommer, F.

Schwab, G. M., und Jockers, K. Reihenfolge der an Aluminiumoxyd adsorbierbaren Kationen und Anionen 211.

Schwabe, K. Die Verwendung der Glaselektrode zur kontinuierlichen selbsttätigen p_H-Kontrolle 63.

Schwen, G. Praktischer Färbeversuch mit Indanthrenbrillantgrün 4 G 126.

Schwieder, G., siehe Prodinger, W.

Seith, W., und Ruthardt, K. Chemische Spektralanalyse 415 [L].

Shaffer, C. Boyd, und Critchfield, F. H. Quantitative Bestimmung von festen Polyäthylenglykolen in biologischem Material 118. — Abbau der Polyglykole im Körper 130.

Shaffer, P. A. jr., Briglio, A. jr., und Brockman, J. A. jr. Ein Instrument zur vollautomatischen kontinuierlichen Titration 60.

Shahrokh, B. K. Bestimmung des Jods auf mikrochemischem Wege in biologischem Material 89.

Sheen, R. T. Installationen zur automatischen p_H-Kontrolle von Wasser 63.

Shepherd, M. J., siehe Mehlig, J. P.

Shinn, L. A., und Nicolet, B. H. Apparat zur Acetonbestimmung 371.

Silverman, L. Übersicht über die in metallurgischen analytischen Laboratoriengebräuchlichen colorimetrischen Analysenmethoden 273.

Simon, V., siehe Tomíček, O.

Simonsen, G. H., siehe Fischer, R. B.

Sinn, V. Ein Titrationsverfahren mit Cer(IV)-sulfat in Gegenwart von Bromid, Bestimmung der Bromzahl 61.

Skinkle, J. H. Unterscheidung zwischen anion- und kationaktiven Verbindungen 107.

Sluyterman, L. A. Ae., und Veenendaal, H. J. Einfaches Austauschgefäß für das chromatographische Arbeiten 353.

Van Slyke, Bestimmung primärer Aminogruppen 371.

Smith, A. H., siehe Marshall, L. M.

Smith, B. W., und Roe, J. H. Photometrische Methode zur Bestimmung der α-Amylase im Blut und Urin 380.

Smith, G., siehe Willard, H. H.

Smith, G. M., siehe Willard, H. H.

Sommer, F., Schulz, O. F., und Nassau, M. Spaltung von Oximsulfosäure 37.

Souci, S. W., Thies, H., und Fischer, F. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie 245 [L].

Sowden, F. J., und Atkinson, H. J. Bestimmung von Nitraten in gefärbten Bodenauszügen 256.

Soye, D., siehe Duval, Cl.

Spandau, H., siehe Jander, G.

Spencer, E. Y., Robinson, A. D., McElroy, L. W., und Kastelic, J. Bestimmung der Thiamin- und Riboflavingehalte in Getreide 455.

Sperry, W. M., siehe Schönheimer, R.

Speter, M. Z. Reaktion zwischen zweiwertigem Kupfer und Thiocyanat-Ion 429.

Speter, M., siehe Meyer, R. J.

Spies, J. R., und Chambers, D. C. Chemische Bestimmung des Tryptophans 104.

Spikes, W. F. jr., siehe Benedetti-Pichler, A. A.

Sprague, J. M., siehe Ziegler, C.

Spruit, D., siehe Janssen, C.

Staehler, A. Bestimmung von Hydroxylamin 29, 31. — Siehe auch Lux, H.

Steinfeld, H., siehe Krauss, F.

Stengel, E., siehe Klinger, P.

Stenger, V. A., siehe Kolthoff, I. M.

Stern, H., und Kirk, P. L. Mikroextraktionsapparatur zur Extraktion von Zucker aus Pflanzenmaterial 289. — Mikro-Zuckerbestimmung 278.

Stevens, C. M., und Halpern, Ph. E. Verfahren zur Bestimmung der α-Amino-β-oxyvaleriansäure (β-Oxyvalin) 371.

Stock, A., siehe Lux, H.

Stock, J. T., und Fill, M. A. Einfache Vorrichtung zur Kontrolle der Schwingungen der Waage 418. — Leicht herstellbare Füll- und Entleerungsvorrichtungen für Mikrobüretten 243.

Stoddart, E. M., siehe Briscoe, H. V. A.

Stötter, H. Moderne Mottenmittel 141.

Stoughton, R. W. Einwirkung von salpetriger Säure auf para-substituierte Phenole 474.

Stiff, H. A. Colorimetrische Methode für die Bestimmung der Serumsproteine 378.

Stuart, H. A. Kurzes Lehrbuch der Physik. 2. und 3. Auflage 235 [L].

Sturz, O., siehe Bohm, E.

Sudo, E., siehe Goto, H.

Sumner, J. B., Huggins, C., und Talalay, P. Phenolphthaleinphosphat-Natrium 56.

Sundermann, F. W. Schnelle Messung der Gesamtbasen im Serum und Bestimmung des Serum-Natriums 376.

Swann, M. H. Bestimmung von Fungiciden (Salicylanilid, Pentachlorphenol, Quecksilberverbindungen) in Lacken und Holz-Schutzanstrichmitteln 295.

Swanson, M. A. Jod-Stärkereaktion 380.

Swensson, R. E., siehe Connor, A. C.

Swift, E. H., siehe Hammock, C. W., siehe auch Maun, E. K.

Sýkora, V., siehe Hovorka, V.

Synge, R. L. M., siehe Martin, A. J. P.

v. Szent-Györgyi, A. Ferro-Komplex der l-Ascorbinsäure 333.

Täufel, K., und Burmeister, H. Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. II. Zuckerbilanz bei Kunsthonig 47 [Or]. — Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. III. Zuckerbilanz bei Marmeladen 51 [Or].

Talalay, P., siehe Sumner, J. B.

Tananaev, N. A., und Peshkov, I. A. Chlorbestimmung nach Mohr 78.

Tanheiser, G., und Waterkamp, M. Nachweis von Titan mit Chromotropsäure 359.

Taras, M. Bestimmung des freien Chlors in Trink- und Brauchwasser 84.

Tartakovskii. Reaktion von Zinn mit Hämatoxylin 358.

Tauber, H. Farbreaktion auf Tryptophan und verwandte Verbindungen 103.

Taylor, R. C., Brown, R. A., Young, W. S., und Headington, C. E. Gasanalyse mit Hilfe des Massenspektrometers 424.

Tentori, L., siehe Mariani, A.

Teply, L. J., siehe Allfrey, V.

Theodorovič, J. L. Colorimetrische Arsenbestimmung 437.

Thies, H., siehe Souci, S. W.

Thoenes, D., und Joustra, H. W. Bestimmung von Humus in Sand 466.

Timmer, H. J., siehe Domingo, W. R.

Timmermann, A. M., siehe Lacourt, A.

Timmermans, J. Äthylencyanid als Testsubstanz für Homologe des Benzols 422.

Tödt, F. Beseitigung von Nullpunktsänderungen bei Verstärkerröhren 240.

Tomíček, O., Šandl, Z., und Simon, V. Oxydimetrische Bestimmung des Mangans und Kobalts 440.

Trénel, M., und Pfeiffer, P. Humusbestimmung nach dem Bichromatverfahren 295.

Tribalat, S. Physikalisch-chemische und analytische Eigenschaften des Rheniums 441. — Reduktion des Arsenat-Ions zu Arsenit-Ion 259. — Reduktion der Perchlorsäure mittels Zinn(II)-chlorid 259.

Tubis und Bloom. Extraktion der Östrogene 475.

Tyner, E. H. Bestimmung kleiner Calciummengen in pflanzlichem Material 97.

Urusovskaja, L. G., und Zilina, P. J. Bestimmung von Chloriden in der Betriebskontrolle 457.

Valkó, F. Faseraffine und farbstoffaffine Egalisierungsmittel 112.

Veenendaal, H. J., siehe Sluyterman, L. A. Ae.

Veitch, F. P., und Milone, H. S. Darstellung der 2,4-Phenylhydrazone von Andosteron und Testosteron 475.

Vervoort, R., siehe Lacourt, A.

v. Vogel, H. U. Maßanalytische Schnellbestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen 304 [Or].

Vogt, H. Bestimmung des Sublimatgehaltes der Pastilli Hydrargyri bichlorati 375.

Voigt, A. Trennung des Rheniums von Molybdän 320. — Siehe auch Geilmann, W.

Vollmert, B. Bestimmung von Galakturonsäure und Methoxyl 467.

Vořišek, J., siehe Hovorka, V.

Vulpius, M., siehe Fresenius, R., siehe auch Gehring, A.

Wada, I., und Ishi, B. Flüchtigkeit von Rhenium im HBr-Strom 329.

Wagner, K. G. Zusammenhänge zwischen organoleptischem und analytischem Befund bei Nahrungsmitteln 372.

Walker, F. M., siehe Klotz, J. M.

Warren, R. L., siehe Samsel, E. P.

Washburn, E. W. Gleichgewicht der Arsenit-Jodreaktion 365.

Weibke, F., siehe Geilmann, W.

Weiner, N., siehe Klein, D.

Weiser, H. B., und Durham, E. J. Bestimmung von Cadmium als Sulfid 387.

Weitz, E. Molekülverbindungen zwischen adsorbierter Substanz und aktiven Zentren 210.

Wendland, G. Bestimmung des Eisens 336.

Wenger, P., Duckert, R., und Blancpain, Cl. Nachweis von Antimon mit Methylfluoron 260.

Wenger, P. E., Monnier, D., und Rusconi, Y. Ein neues Verfahren der halbquantitativen anorganischen Analyse, Bestimmung von Kupfer, Chrom und Nickel 246.

Wenger, P. E., siehe Monnier, D.

Wertzler, R., siehe Kinder, J. F.

Weste, F. Schnellbestimmung von Kupfer in Duralumin 72.

Weygand, C. Organisch-chemische Experimentierkunst. 2. Auflage 89[L].

White, Ch. E., und Lowe, C. S. Nachweis von Aluminium und Gallium mit Säurechromblau 357.

Whitnack, G. C., und Holford, Cl. J. Bestimmung von geringen Mengen Wasser in Stickstoffetroxyd 363.

Wilkmann, B., siehe Ringbom, A.

Willard, H. H., und Gordon, L. Trennung und Bestimmung von Thorium in Monazitsand 73.

Willard, H. H., und Smith, G. Trennung des Rheniums von Molybdän 442. — Perrhenatfällung als Tetraphenylarsoniumverbindung 229, 231.

Williams. Calcium-Fällung mit Ammoniumoxalat in Gegenwart von Glycerin 251.

Williams, D. Reduktometrische Bestimmung von Chlorat-Ion 85.

Williams, D., und Haines, G. G. Colorimetrische Methode der Chloratbestimmung 86.

Williams, D., und Meeker, C. C. Jodometrische Bestimmung des Chlorat-Ions 85.

Williams, R. A., siehe Dixon, B. E.

Willstätter, P. Oxydation von Thiosäuren durch H_2O_2 in alkalischer Lösung 228.

Wilson, H. N. Bestimmung von Aluminium neben viel Eisen 252.

Winderoth, H. Vereinfachte Apparatur zur Bestimmung primärer Aminogruppen nach Van Slyke 371.

Windisch, H., siehe Hahn, F. L.

Winkler, L. W. Bestimmung von Cadmium als Sulfid 383. — Bestimmung des fünfwertigen Arsens 303.

Winsor, H. W. Mikrobestimmung des Bors in frischem Pflanzengewebe 98.

Wirtz, H., siehe Klinger, P.

Wolff, siehe Mühlbeck.

Wolff, J. P., siehe Charlot, G.

Wood, L. K., siehe Groß, W. G.

Worobjew, A. G. Bestimmung des Chlor-Ions neben Jod- und Brom-Ionen 78.

Wreath, A. R., und Zickefoose, E. J. Bestimmung von Tetraäthyl-pyrophosphat 368.

Wuhrmann, H., und Högl, O. Phosphorsäurebestimmung in Lebensmitteln mit Hilfe des Stufenphotometers nach Pulfrich 283.

Wurzschmitt, B. Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen 105 [Or].

Yamato, T., und Hara, T. Magnesiumverbindung der l-Ascorbinsäure 334.

Yeck, R. P., und Kissin, G. H. Potentiometrische Titration von Chloriden 80.

Young, L. G. Spektralanalytische Untersuchung sehr kleiner Stahlproben 272.

Young, W. S., siehe Taylor, R. C.

Zacharias, R., siehe Diemair, W.

Zahn, siehe Licken.

Zerbe, C., und Höter, H. Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption 292.

Zickefoose, E. J., siehe Wreath, A. R.

Ziegler, C., und Sprague, J. M. Colorimetrische Bestimmung von Caronamid 472.

Zilina, P. J., siehe Urusovskaja, I. G.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absorptionsflüssigkeiten, Bestimmung von Kohlendioxyd 457.

Abwasser, p_H-Kontrolle 63.

Aceton, Apparat zur Bestimmung 371; Bestimmung 36, 37.

Acetoxim, Untersuchungen über die Hydrolyse 36.

Ackerboden, Bestimmung von Bor 461.

Acrylnitrilanlagerung an Amine 130.

Adrenalin, Bestimmung in Blutplasma 472.

Adsorbierbare Kationen und Anionen an Aluminiumoxyd 211.

Adsorptionsindikatoren zur fällungsmaßanalytischen Bestimmung von Quecksilber(I)-Ion 390; zur Titration von Rhodan-Ionen mit Silbersalz 391.

Adsorptionsmittel, p_H-Messung 65.

Äthylencyanid als Testsubstanz für Homologe des Benzols 422.

Äthylvanillin, quantitative Bestimmung 92.

Aktivitätskoeffizient, Berechnung 351.

Aluminium, acidimetrische Bestimmung 70, 354; Bestimmung als Benzoat 252; Bestimmung neben viel Eisen 252; Bestimmung in Silicaten (Glas) 434; Bestimmung in Carboxymethylcellulose-Derivaten 290; Nachweis 356; potentiometrische Bestimmung in Bronzen und Stahl 359; Titration mit Fluoridlösung 236; Trennung von Gallium 354.

Aluminiumfluorid, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 363.

Aluminiumgruppe, Reagenzien für den Nachweis der Ionen der Aluminiumgruppe 356.

Aluminiumlegierungen, Analysenmethoden (Cohén) 67 (L); Bestimmung von Silicium 71, 363; maßanalytische Schnellbestimmung von Magnesium 304.

Alkalien, gewichtsanalytische Bestimmung als Sulfate 354.

Alkalimetalle, Bestimmung mit dem Flammenphotometer 69.

Alkalisalze organischer Säuren, Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes 360.

Alkaloide, Bestimmung in Belladonna und Datura 297; in den Lupinensamen 469; Fällung mit Reinecke-Salz 404; Nachweis mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid 403.

Alkohole, Nachweis mit dem Vanadin-Oxin-Komplex 369.

Amine, Acrylnitrilanlagerung 130; Fällung mit Reinecke-Salz 404; Nachweis mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid 403.

Aminogruppen, Bestimmung nach van Slyke mit einer vereinfachten Apparatur 371.

α-Amino-β-oxyvaleriansäure (β-Oxyvalin), Bestimmung 371.

Aminosäuren, Verteilungschromatographie 296.

p-Aminosalicylsäure, Bestimmung im Harn 381.

Ammoniak, Bestimmung in Kobalt(III)-amminen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Ferrocyanid-Ion 274; konduktometrische Bestimmung 200.

Ammoniakstickstoff, Bestimmung in technischen Ammonsalzen 204.

Ammonium, Bestimmung als Ammoniumkobalt(III)-nitrit 70.

Ammoniumsalze, maßanalytische Bestimmung nach der Formaldehydmethode 69; quantitative Bestimmung des Ammoniakstickstoffes 204.

Ammonium-Verbindung der l-Ascorbinsäure 333; Reaktionen der quarternären Ammoniumverbindungen 115.

Amperometrische Titrationen mit Indikatoren 236.

α-Amylase, photometrische Bestimmung im Blut und Urin 380.

Analyse der Metalle (Chemiker-Fachausschuß) 67 (L).

Analytische Chemie der Düngemittel (Gericke) 456 (L).

Analytische Chemie, Praktikum (Souci) 245 (L).

Analytische Chemie des Rheniums 222, 320.

Analytischer Gewichtssatz, Eichung 236.

Andosteron, Darstellung des 2,4-Phenylhydrazons 475; spektrophotometrische Bestimmung 475.

Anilin, Komplexverbindung mit Quecksilber(II)-rhodanid 403.

Anionaktivität, Nachweis mit Solidogen BSE 109.

Anioncapillaraktive Stoffe, Titration mit quarternären Ammoniumverbindungen 112.

Anion- und kationaktive Verbindungen, Unterscheidung 107.

Anionen, Reihenfolge der Adsorption an Aluminiumoxyd 211.

Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie (Souci) 245 (L).

Anorganische Chemie, kurzes Lehrbuch (Jander, Spandau) 244.

Anreicherung von Molybdän aus verdünnter Lösung durch Adsorption 210.

Antimon, Fällung durch metallisches Kupfer in Gegenwart von Alkalicyaniden und Alkalien 364; Nachweis 261; Nachweis neben Zinn 250; Nachweis mit Methylfluoron 260; photometrische Bestimmung kleiner Mengen 74; spektralanalytische Bestimmung in Bronze und Rotguß 271.

Antimonelektrode zur p_H-Messung 64.

Äpfelsäure, Bestimmung in Tabakblättern 466.

Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck 352; zur Kohlensäurebestimmung 255.

Apparatur zur Auszählung von Isotopen 419.

Arsen, Bestimmung in biologischem Material 438; colorimetrische Bestimmung 437; Fällung als Sulfid 303; Fällung durch metallisches Kupfer in Gegenwart von Alkalicyaniden und Alkalien 364; Nachweis 261; photometrische Bestimmung kleiner Mengen 74; Trennung von Kupfer 301.

Arsenat-Ion, Reduktion zu Arsenit-Ion 259.

Arsenit, jodometrische Titration in alkalischen Lösungen 365.

Arsenit-Jodreaktion, Gleichgewicht 365.

Asbestfilter in Gooch-Tiegeln 419.

l-Ascorbinsäure, Absorptionsbande 339; Barium-, Natrium-, Ammonium- und Calciumverbindungen 333; beschleunigte Oxydation in Gegenwart von Metallsalzen 343; Bestimmung aus

der Reaktionsgeschwindigkeit 288; Dimethylverbindung 344; Entstehung einer Eisenverbindung 333; Magnesiumverbindung 334; Monomethylverbindungen 344; Reaktion mit Eisensalz 334; Reduktionswirkung in 20%iger Salzsäure 336.

Ausführung qualitativer Analysen (Biltz) 427 [L].

Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie (Niezoldi) 246 [L].

Austauschgefäß für das chromatographische Arbeiten 353.

Automatische p_H-Kontrolle von Wasser 63.

Badewasser, Bestimmung des freien Chlors 82.

Bariumverbindung der l-Ascorbinsäure 333.

Basen, Definition 417.

Bauxit, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 363.

Belladonna, Mikromethode zur Bestimmung der Summe der Alkaloide 297.

Benzaldehyd, Bestimmung in Benzylalkohol 452.

Benzylalkohol, Bestimmung von Benzaldehyd 452.

Beryllium, Nachweis 357; spektrographische Bestimmung in biologischem Material 102.

Berylliumfluorid, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 363.

Betriebskontrolle, Chloridbestimmung 457.

Beziehungen der organischen Katalysatoren zu den Fermenten 60 [L].

Biologisches Material, Bestimmung von Arsen 438; Bestimmung des Berylliums 102; Bestimmung von Bor 461; Mikrobestimmung des Gesamtschwefels 299; mikrochemische Jodbestimmung 89.

Blei, Bestimmung durch innere Elektrolyse 425; Bestimmung in Naphthenaten 465; spektralanalytische Bestimmung in Bronze und Rotguß 271.

Bleilegierungen, Analysenmethoden (Cohén) 67 (L).

Bleistift-Colorimeter 62.

Bleiverluste bei der Verbrennungsanalyse 465.

Blut, Bestimmung des Jodgehaltes 298; Bestimmung von Phosphatiden, Gesamtfett, Cholesterin und Neutralfett 379; Bromat-Nachweis 299; Glucosebestimmung 470; photometrische Bestimmung der α-Amylase 380; stufenphotometrische Bestimmung der Milchsäure 471; Untersuchung mit photoelektrischem Meßgerät 378.

Blutplasma, Adrenalinbestimmung 472.

Böden, Kalkbedarf 64; p_H-Messung 64, 65.

Bodenauszüge, Bestimmung von Nitrat 256.

Bor, colorimetrische Bestimmung 98; Bestimmung im Ackerboden und pflanzlichen Material 461; Bestimmung in biologischem Material 461; Bestimmung in frischem Pflanzengewebe 98.

Borax, colorimetrische Bestimmung 251.

Brauchwasser, Bestimmung des freien Chlors 84.

Brennstoffe, Bestimmung des Schwefelgehaltes 292.

Brom, Bestimmung 78; Erfassung in der organischen Elementaranalyse 82; Titrationsapparat für die jodometrische Bestimmung 242; siehe auch Halogen-Ionen.

Bromat, Nachweis in Blut und Harn 299.

Bromid, Bestimmung in Gegenwart von Chloriden 87.

Brom-Ionen, Titration mit Silbernitrat und Adsorptionsindikatoren 445.

Bromzahl, Bestimmung 61; Bestimmung in ungesättigten Carbonylverbindungen 277.

Bronze, Bestimmung des Kupfers 426; Bestimmung von Mangan 440; potentiometrische Methode zur Aluminumbestimmung 359; spektralanalytische Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink 271.

Brot, siehe Weißbrot.

Buchenholz, Bestimmung des Cellulose- und Gesamtkohlenhydrat-Gehaltes 291.

Butadien-Styrolgemisch, Bestimmung des Styrolgehaltes 462.

Butter, Bestimmung des Wassergehaltes 453.

Cadmium, Bestimmung als Sulfid 383; qualitative Trennung der Cadmium- und Kupfer(II)-Ionen 434.

Cadmiumsulfid, Fällung aus ammoniakalischer Lösung 386.

Caesium, Mikroreaktion mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan 250.

Calcium, Ammoniumoxalatfällung in Gegenwart von Ameisensäure oder Glycerin 251; Bestimmung in pflanzlichem Material 97; Bestimmung in Silicaten (Glas) 434; Fällung mit Alkaliwolframat 251; Fällung als Chloranilat 97; Fällung mit Schwefelsäure und Äthylalkohol 251; gravimetrische Bestimmung in Gegenwart etwa der zwanzigfachen Menge Magnesium 251; Titration mit Fluoridlösung 237, mit Natriumoxalatlösung 238; volumetrische Bestimmung 70.

Calciumcarbonat, Zersetzung beim Erhitzen 314.

Calciumsilicid, gasvolumetrische Bestimmung 460; Bestimmung des Gehaltes an Calciumdisilicid und Silicium 460.

Calciumverbindung der l-Ascorbinsäure 333.

Calorimetrie, theoretische und praktische Kunstgriffe 21.

Capillaraktive Substanzen, Systematik und qualitative Untersuchung 105.

Carbazol, roh und gereinigt, quantitative Analyse 279.

Carbonate, Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes 360.

Carbonylverbindungen, Bromzahlbestimmung in ungesättigten Carbonylverbindungen 277.

Carboxymethylcellulose-Derivate, Bestimmung von Natrium, Kalium, Aluminium und Zink 290.

Caronamid, colorimetrische Bestimmung 472.

Casein, Bestimmung in Kuhmilch 454.

Cellulose, Bestimmung im Buchenholz 291.

Celluloseester, Feststellung des Nitratgehaltes 290.

Celluloseglykolsäure, Fällung 115.

Cerium, Nachweis mit Redoxindikatoren 254; Nachweis mit Tannin 250.

Chlor, Bestimmung nach Mohr 78; Bestimmung des freien Chlors im Trink- und Badewasser 82; Erfassung in der organischen Elementaranalyse 82; potentiometrische Bestimmung in der Luft 366; potentiometrische Titration 82; spektrographische Bestimmung in Textilien 293; Titration nach Volhard 78; siehe auch Halogen-Ionen.

Chloralkalielektrolyse, Bestimmung von Chlorat-Ion in den Lösungen 84.

Chloranilsäure zur Calciumbestimmung 97.

Chlorat, Bestimmung kleiner Mengen 269; Bestimmung neben Hypochlorit auf jodometrischem Wege 86; Bestimmung in Lösungen der Chloralkalielektrolyse 84, 85, 86.

Chlorid, Bestimmung mit Quecksilber-(I)-nitratlösung 80, 457; Bestimmung in Wolframsäure und Natriumwolframat 79; potentiometrische Titration 80; Titration nach Mohr 80; siehe auch Chlor-Ion.

Chlor-Ion, Bestimmung nach Berg neben Jod- und Brom-Ionen 78; Bestimmung in kleiner Menge neben viel Brom- und Jod-Ion 79; Titration mit Silbernitrat und Adsorptionsindikatoren 445; Trennung von Hydrosulfid- und Sulfid-Ion 79; siehe auch Chlorid.

Chemie, Grundlagen (Giesecke) 415 [L].

Chemiker-Fachausschuß Deutscher Metallhütten und Bergleute e. V. — (O. Proske, H. Blumenthal). Analyse der Metalle. Erster Band: Schiedsverfahren 67 [L].

Chemische Emissions-Spektralanalyse (Gerlach und Riedl) 235 [L].

Chemische Spektralanalyse (Seith und Ruthardt) 415 [L].

Chemische Unterrichtsversuche (Rheinboldt) 68 [L].

Chemische Verbindung (R. Klement) 58 [L].

Chemitoxikologische Prüfung von Lebensmitteln 373.

Chinhydronelektrode, Salzfehler 64.

Chinidinsulfat, maßanalytische Bestimmung 409.

Chinin, Abscheidung mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid 403.

Chinolin, Komplex-Verbindung mit Quecksilber(II)-rhodanid 403.

Cholesterin, Bestimmung in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten 379; Extraktion 91; nephelometrische Bestimmung 91.

Chrom, halbquantitative Bestimmung 246, 248.

Chromatographie, theoretische Arbeiten 469.

Chromatographisches Arbeiten mit einem einfachen Austauschgefäß 353.

Chromnickelmangan, Bestimmung von Mangan 440.

Chromnickelstähle, halbquantitative Untersuchung 248.

Coffein, Bestimmung in Kakaomaterial 93.

Colibakterien, Aufnahme von $P^{\frac{32}{15}}$ 347.

Colorimetrische Analysenmethoden in metallurgischen analytischen Laboratorien 273.

Colorimetrische Bestimmung von Caronamid 472.

Colorimetrische Bestimmung von Esestrol und Diäthylstilboestrol 474.

Cyanid, Bestimmung 88.

Cyanid, spezifischer Nachweis in alkalischer Lösung 443.

Cyanide, Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes 360.

Datura, Mikromethode zur Bestimmung der Summe der Alkaloide 297.

DDT, Bestimmung des Gehaltes an 1-Trichlor-2,2'-bis-(p-chlorphenyl)-äthan 296.

Definition der Säuren und der Basen 417.

Dehydroascorbinsäure, Reaktion mit Eisensalz 344.

Dehydroisoandrosteron, Bestimmung in reinen Lösungen und in Harnextrakten und Harnfraktionen 381.

Diäthylenglykol als Lösungsmittel bei der Verseifung 148.

Diäthylstilboestrol, colorimetrische Bestimmung 474.

Diastase, siehe α-Amylase.

β,β'-Dichlordiäthylsulfid, Nachweis mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol 232.

Dichlordifluormethan, siehe Freon 12.

Dichromat, Bestimmung neben freiem Jod und Jodid 88.

Dichte von Salzlösungen, Abhängigkeit von der Konzentration 186.

Dicyclopentadien, quantitative Bestimmung 90.

Dienöstrol, siehe Östrogene.

Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid als Alkaloid- und Aminreagens und seine praktischen Anwendungen 403.

2,4-Dinitrobenzfuroxan als Mikroreagens für den Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium 250.

Düngemittel, analytische Chemie der Düngemittel (Gericke) 456 [L].

Dumas-Apparat zur Stickstoffbestimmung 448.

Duraluminium, Bestimmung von Kupfer 72; Bestimmung von Mangan 440; halbmikroanalytische Bestimmung des Siliciums 361.

Egalisierungsmittel, faseraffine und farbstoffaffine 112.

Einführung in die qualitative chemische Analyse (Fresenius, Gehring) 427 [L].

Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe (Gehring, Fresenius) 245 [L].

Einstellung und Korrektur maßanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt 16.

Eisen, Bestimmung 336; mikrochemische Bestimmung 403; Nachweis mit Tannin 250; spektralanalytische Bestimmung in Bronze und Rotguß 271; siehe auch Eisen(III)-Ion, Eisen(III)-salze, Ferro-.

Eisen(II)-cyanid-Ion, siehe Ferrocyanid-Ion

Eisenindustrie, chemische Untersuchungsmethoden (Niezoldi) 246 [L].

Eisen(III)-Ion, Fällung mit Kupferron 401; Fällung in schnell filtrierbarer und auswaschbarer Form 401; stufenphotometrische Bestimmung in konzentrierter Natriumbromidlösung 192.

Eisen(III)-salze, jodometrische Bestimmung 430.

Eisenverbindung d. l-Ascorbinsäure 333

Eiweiß, siehe Gesamteiweiß.

Elektroanalyse (Gehring, Fresenius) 245 [L].

Elektroanalytische Bestimmungen, Fällungswiderstand 1.

Elektrolyse, Vorschriften zur quantitativen Analyse durch innere Elektrolyse 425.

Elektrometerröhren, Schaltung nach Du Bridge und Brown 240.

Elektrometrische Bestimmung von Halogen und Silber in photographischen Emulsionen 96.

Energiequelle für spektrographische Messungen 239.

Entbleiungsmittel bei der Zuckerbestimmung 451.

Entleerungs- und Füllvorrichtungen für Mikrobüretten 243.

Erdkalisalze organischer Säuren, Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes 360.

Esestrol, colorimetrische Bestimmung 474.

Essigsäure, Analyse eines Gemisches mit Essigsäureanhydrid 370; Bestimmung von Essigsäureanhydrid 450.

Essigsäureanhydrid, Analyse eines Gemisches mit Essigsäure 370; Bestimmung in Essigsäure 450.

Eulan NK und NKF, Fällung mit Jodkalium 115.

Eulan NK, Titration mit Jodlösung und Fällung mit „Eulan neu“ 115.

Eulan neu, quantitative Ausfällung von Eulan NK 115; Reaktion mit Kupfertetramminsulfat 115.

Experimentierkunst, organisch-chemische (Weygand) 89 (L).

Extraktion von Cholesterin 91.

Extraktion von Zucker aus Pflanzenmaterial 289.

Fällungswiderstand bei elektroanalytischen Bestimmungen 1.

Fehlingsche Lösung, Kupferbestimmung 430.

Ferrocyanid-Ion, Bestimmung mit Hexamminkobalt(III)-chlorid 275.

Ferrocyanide, Reaktionen 367.

Ferromangan, Bestimmung von Mangan 440.

Ferrovanadium, Bestimmung von Vanadium 263.

Ferroverbindung der l-Ascorbinsäure 333.

Fette, Bestimmung der konjugiert-ungesättigten Bestandteile 412; mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure 96; siehe auch Gesamtfett, Neutralfett.

Fettsäuren, Pandienzahl zur Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren 412.

Filter, Trocknen und Veraschen „aschefreier“ Filter 419.

Filtrationsapparatur für Versuche mit Spuren von radioaktiven Substanzen 419.

Flammenphotometrie für die quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium in Plasma und Urin 377.

Flüssiges Zinkamalgam als Reduktionsmittel für die Titanbestimmung 196.

Flüssigkeiten, Identifizierung und Reinheitsprüfung 421.

Formaldehyd, photometrische Bestimmung mit Chromotropsäure 44.

Freon 12 (Dichlordifluormethan), Wasserbestimmung 374.

Frischwürste, Sojagehaltbestimmung 286.

Früchte, Bestimmung organischer Säuren 469.

Füll- und Entleerungsvorrichtungen für Mikrobüretten 243.

Fungicide, Bestimmung in Lacken und Holz-Schutzanstrichmitteln 295.

Fumarsäure, Bestimmung in tierischen Geweben 469.

Futtermittel, Calorimetrie 28.

Galacturonsäure, Bestimmung in Pektinpräparaten 467; Apparat zur Bestimmung 467.

Gallium, acidimetrische Bestimmung 354; Nachweis 356; Trennung von Aluminium 354 355.

Gasanalyse, neue Art 423; mit Hilfe des Massenspektrometers 423.

Gasheizblock, für mikrochemische Arbeiten 420.

Gasproben, Kohlendioxydbestimmung 456.

Gasreaktions-Kölbchen nach Feigl und Krumholz 265.

Gasvolumetrische Bestimmung von Calciumdisilicid und Silicium 460.

Germanium, spezifischer Nachweis mit Phenylfluoron 256; Verflüchtigung im Bromwasserstoffstrom 329.

Gerste, siehe Getreide.

Gesamteiweiß, Bestimmung in Kuhmilch 454.

Gesamtfett, Bestimmung in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten 379.

Gesamtkohlenhydratgehalt, Bestimmung im Buchenholz 291.

Gesamtkohlenstoff, Mikrobestimmung in Carbonaten, Cyaniden und Alkali- oder Erdalkalisalzen organischer Säure 360.

Gesamtschwefel, Mikrobestimmung in biologischem Material 299.

Getreide, Bestimmung des Gehaltes an Thiamin und Riboflavin 455.

Gewebe, Bestimmung von Phosphatiden, Gesamtfett, Cholesterin und Neutralfett 379; siehe auch Tierische Gewebe.

Gewichtsanalyse (Gehring, Fresenius) 245 [L]

Gewichtssatz, Eichung des analytischen Gewichtssatzes 236.

Gläser, halbmikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure 361

Glas, Bestimmung von Zink, Aluminium und Calcium 434

Gleichspannungsverstärker mit hochohmigen Elektroden (Glaselektroden) für p_H-Messungen 240

Glucose, Bestimmung in Blut 470.

Glykole, Vehikelwirkung 129.

Gooch-Tiegel mit Asbestfilter, Verhalten beim Erhitzen 419.

Grundlagen der Chemie (Giesecke) 415 [L].

Härtebestimmung des Wassers 281.

Härtegrade von Wasser, Bestimmung nach Clark 281.

Hafer, siehe Getreide.

Halbquantitative anorganische Analyse, neues Verfahren 246.

Halogen-Ionen, Titration mit Silbernitrat u. Adsorptionsindikatoren 444.

Halogen- und Silberbestimmung in photographischen Emulsionen 96.

Handbuch der analytischen Chemie, III. Teil, Band VIIIa, Edelgase (Fresenius und Jander) 426 [L].

Harn, Bestimmung der Salicyl- und p-Aminosalicylsäure 381; Bromat-Nachweis 299; chemische Morphinbestimmung 382.

Harnextrakte, quantitative Bestimmung von Dehydroisoandrosteron 381.

Harnfraktionen, Bestimmung von Dehydroisoandrosteron 381.

Hefegebäck, Bestimmung von Zucker 285.

Heizbank zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen 420.

Heizwert, Bestimmung 25.

Hexaäthyl-tetraphosphat, Bestimmung von Tetraäthyl-pyrophosphat 368.

Hexaminmethode, modifizierte 74.

Hexöstrol, siehe Östrogene.

Hochtemperaturbad gefüllt mit Aluminium-Drehspänen 352.

Holz-Schutzanstrichmittel, Bestimmung von Fungiciden 295.

Humus, Bestimmung nach dem Bichromatverfahren 294; Bestimmung in Sand 466.

Hydrogensulfid-Ion, Nachweis durch Farbreaktion 317.

Hydrolyse des Acetoxims 36.

Hydrosulfid- und Sulfid-Ion, Trennung von Chlor-Ion 79.

Hydroxylamin, maßanalytische Bestimmung 29, 36.

Hypobromit, Bestimmung neben Hypochlorit 87; selektive Reduzierbarkeit durch Natriumphenolat 87.

Hypochlorit, Bestimmung neben Chlorat 86; Bestimmung neben Hypobromit 87.

Indanthrenbrillantgrün, praktischer Färbeversuch 126.

Indikatorpapier zur p_H-Messung 418.

Indirekte Wasserbestimmung in Kartoffelstärke 453, in Lebensmitteln 452.

Indium, acidimetrische Bestimmung 354.

Innere Elektrolyse, Arbeitsvorschriften 425.

Isobutylen, Nachweis kleiner Mengen 369.

Isotopen, Apparatur zur Auszählung 419.

Jod, Bestimmung in Blut 298; mikrochemische Bestimmung in biologischem Material 89; spektrophotometrische Bestimmung kleinster Mengen 89; volumetrische Mikrobestimmung in organischen Substanzen 277; Bestimmung des freien Jods in Jodtinktur 88; Bestimmung des freien Jods neben Jodid und Dichromat 88; siehe auch Halogen-Ionen.

Jod-Ion, Bestimmung in Jodtinktur 88; Bestimmung neben freiem Jod und Dichromat 88; Titration mit Silbernitrat und Adsorptionsindikatoren 445.

Jod-Stärkereaktion 380.

Jodtinktur, Bestimmung des Gehaltes an freiem Jod, Jodwasserstoffsäure und Kaliumjodid 88.

Jodwasserstoffsäure, Bestimmung in Jodtinktur 88.

Kakao-Material, Theobromin- und Coffeinbestimmung 93.

Kalium, Bestimmung in Böden 99; Bestimmung in Carboxymethylcellulosederivaten 290; Bestimmung in Plasma und Urin 377; Mikroreaktion mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan 250.

Kaliumjodid, Bestimmung in Jodtinktur 88.

Kaliumrhodanid, potentiometrische Titration mittels Natriumhypobromitlösung 39.

Kalkbedarf der Böden 64.

Kapillaraktive Stoffe, Einteilung 134.

Kartoffelauszüge, Bestimmung des Zukkers 283.

Kartoffelstärke, indirekte Wasserbestimmung 453.

Katalytische Eigenschaften der Verbindungen des siebenwertigen Rheniums 259.

Kationcapillaraktive Stoffe, Nachweis mit anionaktiven Textilhilfsmitteln 116.

Kationen und Anionen, Reihenfolge der Adsorption an Aluminiumoxyd 211.

Kation- und anionaktive Verbindungen, Unterscheidung 107.

Keimpflanzenmethode zur Bestimmung von Kalium und Phosphorsäure 100.

Kieselsäure, colorimetrische Bestimmung 361; colorimetrische Bestimmung in Natriumfluorid 363; in Natriumsilicofluorid 363; in Aluminiumfluorid 363; in Berylliumfluorid und Natrium-Berylliumfluorid 363; in Bauxit 363; Fällung und Trennung von Zirkonium, Zinn und Titan mittels Tannin 250; halbmikroanalytische Bestimmung 360; halbmikroanalytische Bestimmung in Gläsern 361; in Duraluminium 361; in natürlichen Wassern 361; in Pflanzenaschen 361; im Auswurf von Silicose-Kranken 361.

Kindernährmittel, Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden 285.

Kleberqualität, Bestimmung bei Weizen durch die Schrotgärmethode 373.

Kobalt, Bestimmung durch innere Elektrolyse 425; Kobalt, Nachweis als Kaliumhexanitritokobaltat 273; Nachweis als Xanthat 76; neue empfindliche und spezifische Reaktion 367; oxydimetrische Bestimmung 440; Tüpfelreaktion 273.

Kobalt(III)-Ammine, Bestimmung des Ammoniaks 274.

Kobaltsalze, Reaktion mit Natriumhydrogencarbonat und Wasserstoffperoxyd 273.

Körperflüssigkeiten, Vitamin B_1-Bestimmung 94.

Kohlendioxyd, Bestimmung in Gasproben 456; Schnellbestimmung in Absorptionsflüssigkeiten 457.

Kohlensäure, Bestimmungsapparat 255.

Kohlenstoff, Mikrobestimmung 447; Mikrobestimmung in Carbonaten, Cyaniden und Alkali- oder Erdalkalisalzen organischer Säuren 360.

Kollagen, Bestimmung in Rindfleisch 454.

Kollodiummembran als Filterfläche 226.

Konjugiert-ungesättigte Fettsäuren, Pandienzahl zur Bestimmung 412.

Kontinuierliche vollautomatische Titration 60.

Kontrolle der Schwingungen der Waage 418.

Korrektur maßanalytischer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt 16.

Kritische Mischungstemperatur zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen 421.

Kuhmilch, Formoltitration zur Bestimmung des Gehaltes an Gesamteiweiß und Casein 454.

Kunsthonig, Nichtzuckerstoffe 48; Zukkerbilanz 47.

Kupfer, Bestimmung als Kupfer(I)-rhodanid und seine Trennung von Arsen und Zink 301; Bestimmung durch innere Elektrolyse in Kupferkies, Messing, Bronze, Neusilber 425; Bestimmung in Duralumin 72; colorimetrische Bestimmung 431; colorimetrische Bestimmung neben Zink mit Kaliummercuritetrarhodanid 403; halbquantitative Bestimmung 246; jodometrische Bestimmung 429; jodometrische Bestimmung in Fehlingscher Lösung 430; spektrophotometrische Bestimmung hoher Kupfergehalte 432; spektrophotometrische Bestimmung in Phosphorbronze 432; Tüpfelreaktion mit o-Oxyphenylfluoren 266.

Kupfer(II)-Ion, stufenphotometrische Bestimmung in konzentrierter Natriumbromidlösung 192.

Kupfer(II)- und Cadmium-Ionen, qualitative Trennung 434.

Kupfer(I)-jodid als Katalysator 430.

Kupferkies, Bestimmung des Kupfers 426.

Kupferlegierungen, Analysenmethoden (Cohén) 67 [L].

Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse (Goehring-Medicus) 428 [L].

Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie (Jander und Spandau) 244.

Kurzes Lehrbuch der Physik (Stuart) 235 (L).

Lacke, Bestimmung von Fungiciden 295.

Laurylpyridiniumlaurat 111.

Laurylpyridiniumlaurylsulfat 111.

Lebensmittel, chemitoxikologische Prüfung 373; indirekte Wasserbestimmung 452; Phosphorsäurebestimmung mit Hilfe des Stufenphotometers nach Pulfrich 283.

Lehrbuch der organischen Chemie (Langenbeck) 446 (L).

Linolsäure, mikroanalytischer Nachweis in Fetten und Ölen 96.

Löslichkeitsprodukt auf Grund der Theorie von Debye-Hückel 351.

Lötrohr-Probierkunde (Henglein) 428 (L).

Luft, Bestimmung des Berylliums 102; potentiometrische Bestimmung von Chlor 366.

Lupinensamen, Alkaloidbestimmung 469.

Magnesium, maßanalytische Schnellbestimmung in Aluminiumlegierungen 304; Titration mit Fluoridlösung 237.

Magnesiumlegierungen, Analysenmethoden (Cohén) 67 (L).

Magnesiumverbindung der *l*-Ascorbinsäure 334.

Mangan, Bestimmung in Bronzen, Messing, Duraluminium, Stählen, Nichrom, Chromnickelmangan, Ferromangan, Manganerzen, Schlacken 440; halbquantitative Bestimmung in Chromnickelstählen 248; oxydimetrische Bestimmung 440; potentiometrische Bestimmung in Nichteisenlegierungen 440.

Manganerze, Bestimmung von Mangan 440.

Marmeladen, Zuckerbilanz 51.

Maskierung der Reaktionen des Molybdat-, Wolframat- und Vanadat-Ions durch Wasserstoffperoxyd 267.

Maßanalytische und sonstige Lösungen vorausbestimmten Gehaltes, Herstellung beliebig großer Mengen 16.

Massenspektrometer für die Gasanalyse 423; Wirkungsweise und Handhabung 424.

Materialprüfung mit Röntgenstrahlen (Glocker) 416 (L).

Mehl, Bestimmung des Säuregrades 283.

Mercurisulfocyansäure, Zusammensetzung und Eigenschaften 403.

Mesityloxyd Spaltung 39.

Messing. Bestimmung des Kupfers 426; Bestimmung von Mangan 440.

Metallanalyse, rationelle (Cohén) 67 (L).

Metallbestimmung mit Tannin 249.

Methoxyl, Apparat zur Bestimmung 467.

Methylcellulose, Fällung mit Jod-Jodkalilösung 127.

Methylenblau, Bestimmung mit Titan-(III)-chlorid 196.

2-Methyl-1-Butan, Bestimmung 369.

Methylfluoron, Darstellung und Anwendung als Reagens 260.

Mikrobestimmung von Chloriden mittels Quecksilber(I)-Jodat 80; von Kohlenstoff und Wasserstoff 447.

Mikrobüretten, Füll- und Entleerungsvorrichtungen 243.

Mikrochemische Arbeiten, Verbesserungen an Laboratoriumshilfgeräten 420.

Mikroextraktionsapparatur zur Extraktion von Zucker 289.

Mikroschmelzpunktsapparat 421.

Milch, colorimetrische Zuckerbestimmung 373; siehe auch Kuhmilch.

Milchanalyse, Mikro- und Mesomikromethoden 92.

Milchsäure, stufenphotometrische Bestimmung in Blut 471.

Mischpolymerisate, Styrolbestimmung 463.

Mischungstemperatur, Bestimmung der kritischen Mischungstemperatur 421.

Mohnkapseln, Bestimmung des Morphins 376.

Molekülverbindungen zwischen adsorbierter Substanz und aktiven Zentren 210.

Molybdän, halbquantitative Bestimmung in Chromnickelstählen 248; Trennung von Rhenium 442; Tüpfelreaktion mit o-Oxyphenylfluoren 266; auf Molybdän spezifisch reagierende Atomgruppe 365; Anreicherung aus verdünnter Lösung durch Adsorption 210.

Molybdat-Ion, Maskierung der Reaktionen durch Wasserstoffperoxyd 267.

Monazitsand, Bestimmung von Thorium 73.

Morphin, Bestimmung in Mohnkapseln 376; chemische Bestimmung im Harn 382.

Mottenmittel, moderne 141.

Nährhefen, Inhaltsbestandteile 346; Zusammensetzung der Phosphatide 347.

Nahrungsmittel, organoleptischer und analytischer Befund 372; physiologischer Verbrennungswert 27; Vitamin B_1-Bestimmung 94.

Naphthenate, Bleibestimmung 465.

Natrium, Bestimmung in Carboxymethylcellulose-Derivaten 290; Bestimmung in Plasma und Urin 377; Bestimmung im Serum 376.

Natrium-Berylliumfluorid, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 363.

Natriumfluorid, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 363.

Natriummagnesiumuranylacetat 290.

Natriumsilicofluorid, colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure 363.

Natriumverbindung der l-Ascorbinsäure 333.

Natriumwolframat, Chloridbestimmung 79.

Neusilber, Bestimmung des Kupfers 426.

Neutralfett, Bestimmung in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten 379.

Nichrom, Bestimmung von Mangan 440.

Nichteisenlegierungen, potentiometrische Manganbestimmung 440.

Nichtzuckerstoffe in Kunsthonig 48.

Nickel, Bestimmung durch innere Elektrolyse 425; Fällung mit Dimethylglyoxim 76; halbquantitative Bestimmung 246, 248.

Niobium, oxydimetrische Bestimmung 264.

Nitrat, Bestimmung in gefärbten Bodenauszügen 256.

Nitratgehalt, Feststellung in gemischten Celluloseestern 290.

Nitriersäure, Feststellung des Schwefelsäuregehaltes 77.

Nitron zur Bestimmung des Perrhenats 232.

α-Nitroso-β-Naphthol, Reduktion durch Natriumdithionit 319.

Öle, Bestimmung der konjugiert ungesättigten Bestandteile 412; mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure 96.

Östrogene, colorimetrische Bestimmung 473; Extraktion 475; siehe auch Esestrol, Diäthylstilboestrol.

Ölsäure, mikroanalytischer Nachweis in Fetten und Ölen 96.

Olivenöl, gepreßt und rektifiziert, Identifizierung durch Messung der Fluorescenzdaten 96.

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners (Löwe) 416 [L].

Organisch-chemische Experimentierkunst (Weygand) 89 [L].

Organische Chemie, Lehrbuch (Langenbeck) 446 [L].

Organische Flüssigkeiten, Bestimmung von Phosphatiden, Gesamtfett, Cholesterin und Neutralfett 379.

Organische Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten (Langenbeck) 60 [L].

Organische Lösemittel, Wasserbestimmung und Entwässerung 374.

Organische Säuren, Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes in den Alkali und Erdalkalisalzen der organischen Säuren 360; Bestimmung in Früchten 469.

Organische Substanzen, Heizbank zur raschen Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen 420; volumetrische Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen 277.

Organische Verbindungen, Nachweis 450.

Oximsulfosäure, Spaltung 37.

o-Oxyphenylfluoren, Darstellung und Anwendung als Reagens 266.

β-Oxyvalin, siehe α-Amino-β-oxyvaleriansäure.

Palatinechtfarbstoffe, Vorgänge beim Färben 114.

Palladium, Bestimmung neben den anderen Metallen der Platingruppe 276; Fällung mit Dimethylglyoxim 76; Reaktionsfähigkeit von innerkomplex gebundenem Palladium 443.

Pandienzahl zur Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren 412.

Para-Toluolsulfamid, Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol oder heißem Wasser 398.

Pastilli Hydrargyri bichlorati, Bestimmung des Sublimatgehaltes 375.

Pektinpräparate, Bestimmung von Galacturonsäure 467.

Pentachlorphenol, Bestimmung in Lakken und Holz-Schutzanstrichmitteln 295.

Perchlorsäure, quantitative Reduktion mittels Zinn(II)-chlorid 259.

Periston und Serumeiweiß, embatischer Effekt 128.

Perrhenat, Bestimmung mit Nitron 232; Fällung als Tetraphenylarsoniumverbindung 229, 231.

Petroleum, Analysenschnellmethoden 458.

Pflanzenaschen, halbmikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure 361.

Pflanzengewebe, Mikrobestimmung des Bors 98.

Pflanzliches Material, Bestimmung kleiner Calciummengen 97; Borbestimmung 461.

p_H-Bestimmung 62.

p_H-Kontrolle von Wasser 63.

p_H-Messung an Adsorptionsmitteln 65; in Böden 64, 65; mit Antimonelektrode 64; elektrometrische Messung 63; Messung mit Hilfe von Indikatorpapier 418; Gleichspannungsverstärker mit hochohmigen Elektroden (Glaselektroden) für p_H-Messungen 240.

p_H-Standard 63.

Phenol, Bestimmung in Schwelteeren und Teerölen 464.

Phenole, (para-substituierte), Reaktion mit salpetriger Säure 474.

Phenolphthaleinphosphat-Natrium 56.

Phenylfluoron, Darstellung und Verwendung als Reagens zum Germanium-Nachweis 256.

Phenylhydrazin, Komplexverbindung mit Quecksilber(II)-rhodanid 403.

Phosphatase, colorimetrische Bestimmung 56.

Phosphatide, Bestimmung in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten 379.

Phosphatide der Nährhefen, Zusammensetzung 347.

Phosphat-Ion, Bestimmung 77.

Phosphorbronze, spektrophotometrische Kupferbestimmung 432.

Phosphorsäure, Bestimmung in Böden 99, 100; Bestimmung in Lebensmitteln mit Hilfe des Stufenphotometers nach Pulfrich 283; colorimetrische Bestimmung 289; Entfernung in der qualitativen Analyse 76; konduktometrische Bestimmung 200; potentiometrische Titration mit Silbernitrat 257.

Phosphorstoffwechsel raschwüchsiger Nährhefen 346.

Photometrische Methode zur Bestimmung der α-Amylase im Blut und Urin 380.

Photographische Emulsionen, gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Halogen und Silber 96.

Physik, kurzes Lehrbuch (Stuart) 235 [L].

Pinzette für mikrochemische Arbeiten 420.

Pipetten hoher Genauigkeit und Schnelligkeit 241.

Plasma, quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium 377.

Polarograph, vollelektrisch 238.

Polyäthylenglykole, Bestimmung in biologischem Material 118.

Polyglykole, Abbau im Körper 130; Eignung für therapeutische Zwecke 130.

Polyvinylmethyläther 127.

Polyvinylpyrrolidon 128.

Porphyrin, qualitativer Nachweis 473.

Potentiometrische Titration von Chloriden 80; von Kaliumrhodanid mittels Natriumhypobromitlösung 39; der Phosphorsäure mit Silbernitrat 257.

Polythionate, Oxydation mit H_2O_2 in saurer Lösung 228.

Praktikum der analytischen Chemie (Souci) 245 [L].

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse (Lux, Stock, Stähler) 428 [L].

Progesteron, Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 103.

Pteroylglutaminsäure, fluorometrische Bestimmung 476.

Pulfrich-Photometer, Abänderung 422.

Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe (Kiefer und Hotop) 68 [L].

Pyridin, Komplexverbindung mit Quecksilber(II)-rhodanid 403.

Qualitative Analyse, Anleitung (Schmidt, Gadamer, Bruchhausen) 59 [L]; Ausführung qualitativer Analysen (W. Biltz) 427 (L); kurze Anleitung (Goehring-Medicus) 428 (L); qualitative Analyse ohne Trennungen 261.

Qualitative chemische Analyse, Einführung (Fresenius-Gehring) 427 [L].

Qualitative Untersuchung und Systematik capillaraktiver Substanzen 105.

Quantitative Analyse, Einführung (Gehring, Fresenius) 245 [L].

Quantitative anorganische Analyse, Praktikum (Lux, Stock-Stähler) 428 [L].

Quaternäre Ammoniumverbindungen, Reaktionen 115.

Quecksilber(I)-Ion, fällungsmaßanalytische Bestimmung unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren 390.

Quecksilber(I)-Jodat zur Mikrobestimmung von Chloriden 80.

Quecksilber(II)-chlorid siehe Sublimat.

Quecksilberverbindungen, Bestimmung in Lacken und Holz-Schutzanstrichmitteln 295.

Rationelle Metallanalyse (Cohén) 67 (L).

Redoxindikatoren für den Nachweis von Cerium 254.

Reststickstoff, colorimetrische Bestimmung 101.

Rhenium, Abtrennung durch Destillation 323; Bestimmung durch Fällung mit H_2O_2 in alkalischer Lösung 228; Fällung als Sulfid durch Natriumthiosulfat 222; Nachweis 441, 442; physikalisch-chemische u. analytische Eigenschaften 441; Trennung von Molybdän 442; Trennung von Molybdän und anderen Sulfosalzbildnern 320; Reduktion von Rhenium(VII) zu Rhenium(IV) 329;

Rheniumoxyd Re_2O_7, Dampfdruck von Re_2O_7 329; Löslichkeit von Re_2O_7 in Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen 320.

Rhenium(VII)-Verbindungen, katalytische Eigenschaften 259.

Rhodamin als oxydimetrischer Indikator 61.

Rhodan-Ionen, Adsorptionsindikatoren zur Titration mit Silbersalz 391.

Rhodanid, siehe auch Thiocyanat.

Rhodium, gravimetrische Bestimmung 275.

Riboflavin, Bestimmung in Getreide 455.

Rindfleisch, Schnellverfahren zur Bestimmung des Kollagens 454.

Rotanon, Nachweis 450.

Rotguß, spektralanalytische Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink 271.

Rubidium, Mikroreaktion mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan 250.

Saccharose, Verhalten bei technologischen Prozessen 47, 51.

Säuregrad, Bestimmung in Mehl und Teigwaren 283.

Säuren, Definition 417.

Salicylanilid, Bestimmung in Lacken und Holz-Schutzanstrichmitteln 295.

Salicylsäure, Bestimmung im Harn 381.

Salpetersäure, Bildungswärme 22.

Salpetrige Säure, Einwirkung auf parasubstituierte Phenole 474.

Salzlösungen, Ermittlung der Dichte wäßriger Salzlösungen 186.

Sand, Humusbestimmung 466.

Scandium, Nachweis mit Murexid und Nitrilotriacetat 253.

Schellacklösung, zur Verhütung des Mitausfallens von Jodstärke 430.

Schlacken, Bestimmung von Mangan 440.

Schmieröle, Analyse durch selektive Adsorption 292; Bestimmung der relativen Farbdichte 459.

Schrotgärmethode, Schnellverfahren zur Bestimmung der Kleberqualität bei Weizen 373.

Schwefel, Bestimmung in festen Brennstoffen 292; Erfassung in der organischen Elementaranalyse 82; Mikrobestimmung des Gesamtschwefels in biologischem Material 299.

Schwefelkohlenstoff, Skala zur colorimetrischen Bestimmung 452.

Schwefelsäure, Bildungswärme 23.

Schwefelsäuregehalt von Nitriersäure, Bestimmung 77.

Schwefelverbindungen, organische, zur gravimetrischen Bestimmung von Rhodium 275.

Schweißen und Schneiden 60 [L].

Schwelteere, exakte Phenolbestimmung 464.

Schwingungen der Waage, Vorrichtung zur Kontrolle 418.

Selektive Adsorption, Anwendung in der Schmierölanalyse 292.

Seltene Erden, Nachweis mit Murexid 253.

Serum, Bestimmung des Natriums 376; Messung der Gesamtbasen 376.

Serumeiweiß und Periston, embatischer Effekt 128.

Serumsproteine, colorimetrische Bestimmung 378.

Sexualhormone, siehe Östrogene.

Silber, Bestimmung in photographischen Emulsionen 96.

Silber-Ion, Titration mit Halogen-Ionen und Adsorptionsindikatoren 444; fällungsvolumetrische Bestimmung von Silber- und Thallium-Ion nebeneinander 437.

Silicate, Bestimmung von Zink, Aluminium und Calcium 433.

Silicium, Bestimmung in Aluminiumlegierungen 71; colorimetrische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 363; gasvolumetrische Bestimmung 460; halbmikroanalytische Bestimmung in Duraluminium 361.

Silicocalcium, siehe Calciumsilicid.

Silicose-Kranke, halbmikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure im Auswurf 361.

Silicowolframsäure, selektive Reaktion mit Caesium 267.

Sojagehaltbestimmung in Frischwürsten 286.

Sojakeimmasse, Bestimmung 285.

Spektralanalyse, chemische (Seith, Ruthardt) 415 [L].

Spektralphotometer, lichtelektrisches 78.

Spektrographische Messungen, verbesserte Energiequelle 239.

Spontan-Ultrafilter nach W. O. Ostwald 226.

Stärke, Reaktion mit Jod 380.

Stahl, Bestimmung von Mangan 440; potentiometrische Methode zur Aluminiumbestimmung 359.

Stahl- und Eisenindustrie, chemische Untersuchungsmethoden (Niezoldi) 246 [L].

Stahlproben, spektralanalytische Untersuchung 272.

Steroide, qualitative Bestimmung 381.

Stickstoff, Bestimmung mit modifiziertem Dumas-Apparat 448.

Stickstofftetroxyd, Bestimmung kleinen Wassergehaltes 363.

Stilböstrol, siehe Östrogene.

Styrol, Bestimmung in Butadien-Styrolgemisch 462; Bestimmung in Mischpolymerisaten 463.

Strychnin, Abscheidung mit Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid 403.

Strychninnitrat, maßanalytische Bestimmung 409.

Sublimat, Bestimmung in den Pastilli Hydrargyri bichlorati 375.

Sublimationsapparat für mikrochemisches Arbeiten 420.

Sulfid-Ion, Trennung von Chlor-Ion 79.

Sulfite, empfindliche Tüpfelreaktion 265.

Sulfonsäure-Amide, Bestimmung durch thermometrische Titration mit Hypochlorit 396.

Synthetische Östrogene, colorimetrische Bestimmung 473.

Tabakblätter, Bestimmung von Äpfelsäure 466.

Tannin, Reinigung für quantitative Bestimmungen 249; als Reagens in der qualitativen Analyse 249; zur Bestimmung und Trennung von Kieselsäure 250.

Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'Ans und Lax) 235 [L]; Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe (Kordatzki) 417 [L].

Technisch-chemische Analyse, kurze Anleitung (Medicus) 59 [L].

Technische Ammonsalze, quantitative Bestimmung des Ammoniakstickstoffes 204.

Teeröle, exakte Phenolbestimmung 464.

Teigwaren, Bestimmung des Säuregrades 283.

Testosteron, spektrophotometrische Bestimmung 475; Darstellung des 2,4-Phenylhydrazons 475.

Tetraäthylpyrophosphat, Bestimmung 368.

Tetraphenylarsoniumchlorid zur Fällung von Perrhenat 231.

Textilhilfsmittel, Struktur 126.

Textilien, spektrographische Chlorbestimmung 293.

Thallium, elektrolytische Bestimmung 436; Nachweis und Bestimmung mit Oxin und Dibromoxin 435; volumetrische Bestimmung als Thallium-(I)-jodid 436.

Thallium-Ion, maßanalytische Bestimmung 446; fällungsvolumetrische Bestimmung neben Silber-Ion 437.

Theobromin, Bestimmung in Kakao-Material 93.

Theorie von Debye-Hückel und ihre Anwendung auf das Löslichkeitsprodukt 351.

Thermometrische Titration mit Hypochlorit zur Bestimmung von Sulfonsäure-Amiden 396.

Thermowaage 419.

Thiamin, Bestimmung in Getreide 455; Bestimmung im Weißbrot nach der Thiochrommethode 284.

Thiochrommethode, Thiaminbestimmung im Weißbrot 284.

Thiocyanat, argentometrische Titration mit Adsorptionsindikatoren 446; siehe auch Rhodanid.

Thiosäuren, Fällung mit Nitronacetat 228; Oxydation durch H_2O_2 in alkalischer Lösung 228.

Thorium, Bestimmung nach der Hexaminmethode 74; nach der Jodatmethode 74; Bestimmung in Monazitsand 73; Nachweis mit Murexid 253.

Tierische Gewebe, Bestimmung von Fumarsäure 469.

Titan, halbquantitative Bestimmung in Chromnickelstählen 248; maßanalytische Bestimmung in hochprozentigen Titanpräparaten 195; Nachweis 359; Titration mit Methylenblau 196; Trennung von Kieselsäure mittels Tannin 250.

Titan(III)-chlorid zur Bestimmung des Methylenblaugehaltes 196.

Titanpräparate, hochprozentig, maßanalytische Titanbestimmung 195.

Titrationsapparat für flüchtige Stoffe (Brom) 242.

p-Toluolsulfamid siehe Para-Toluolsulfamid.

Triäthylcetylammoniumcetylsulfat 111.

1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan, Bestimmung in technischem DDt 296.

Trinkwasser, Bestimmung des freien Chlors 82.

Tryptophan, chemische Bestimmung 104; Farbreaktion 103; Kondensationsprodukte mit Perchlorsäure 104.

Ultrafilter nach W. O. Ostwald 226.

Universalheizkörperstativ, Zusatzgerät 420.

Unterrichtsversuche, chemische (Rheinboldt) 68 (L).

Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie (Niezoldi) 246 (L).

Uranium, Bestimmung mittels Isatin-β-oxim 268.

Uranylcyanoferrat (II), Reaktionen 429.

Urin, colorimetrische Zuckerbestimmung 373; photometrische Bestimmung der α-Amylase 380; quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium 377.

Uzara, Bestimmung der wirksamen Bestandteile 297.

Vanadat-Ion, Maskierung der Reaktionen durch Wasserstoffperoxyd 267.

Vanadin-Oxin-Komplex zum Nachweis von Alkoholen 369.

Vanadium, Bestimmung in Ferrovanadium 263; gravimetrische Bestimmbarkeit mit Harnstoffderivaten 439; Nachweis mit Diphenylbenzidin 439; Nachweis mit Tannin 250.

Vanillin, quantitative Bestimmung 92.

Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion zum Nachweis organischer Verbindungen 450.

Verbrennungsanalyse, Bleiverluste 465.

Verbrennungswert von Nahrungs- oder Futtermitteln 27.

Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Kindernährmittel 285.

Verseifen in Diäthylenglykol-Lösung 148.

Verstärkerröhren, Beseitigung von Nullpunktsänderungen 240.

Verteilungschromatographie der Aminosäuren 296.

Vitamin B_1-Bestimmung 287; Bestimmung in Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten 94.

Vitamin C, siehe l-Ascorbinsäure.

Vollautomatische kontinuierliche Titration 60.

Vollelektrischer Polarograph 238.

Vorrichtung zur Kontrolle der Schwingungen der Waage 418.

Waage, Vorrichtung zur Kontrolle der Schwingungen 418.

Wasser, Bestimmung in Butter 453; Bestimmung und Entwässerung organischer Lösemittel und anderer Produkte 374; Bestimmung in der Kühlflüssigkeit Freon 12 (Dichlordifluormethan) 374; Bestimmung in Stickstofftetroxyd 363; indirekte Bestimmung in Kartoffelstärke 453; indirekte Bestimmung in Lebensmitteln 452; halbmikroanalytische Bestimmung der Kieselsäure in Wasser 361; Härtebestimmung 281; Bestimmung kleiner Härtegrade 281; p_H-Kontrolle 63.

Wasserstoff, Mikrobestimmung 447.

Wasserstoffionenmessung (G. Lehmann) 58 (L).

Weißbrot, Bestimmung von Thiamin nach der Thiochrommethode 284.

Weizen, siehe Getreide.

Wertrechnung, chemische 22.

Wismut, Fällung mit Dimethylglyoxim 76; Fällung durch metallisches Kupfer in Gegenwart von Alkalicyaniden und Alkalien 364; Nachweis 249, 261.

Wolfram, Nachweis mit Tannin 250.

Wolframat-Ion, Maskierung der Reaktionen durch Wasserstoffperoxyd 267.

Wolframsäure, Chloridbestimmung 79.

Zink, Bestimmung in Carboxymethylcellulose-Derivaten 290; Bestimmung in Silicaten 433; jodometrische Bestimmung 432; spektralanalytische Bestimmung in Bronze und Rotguß 271; Trennung von Kupfer 301.

Zinkamalgam, flüssig, als Reduktionsmittel für die Titanbestimmung 196.

Zinklegierungen, Analysenmethode (Cohén) 67 (L).

Zinn, Bestimmung durch innere Elektrolyse 425; Nachweis 261; Nachweis neben Antimon 250; Reaktion mit Hämatoxylin 358; Trennung von Kieselsäure mittels Tannin 250.

Zinnlegierungen, Analysenmethode (Cohén) 67 (L).

Zirkonium, Nachweis mit Murexid 253; mit Tannin 249; Nachweisreaktionen 358; Trennung von Kieselsäure mittels Tannin 250.

Zirkonoxyd, kubisches und monoklines, quantitative Bestimmung durch Röntgenanalyse 360.

Zucker, Bestimmung in Hefegebäck 285; Bestimmung in Kartoffelauszügen 283; colorimetrische Bestimmung in Urin oder Milch 373; Extraktion aus Pflanzenmaterial 289; Mikrobestimmung 278; Trennung und Bestimmung reduzierender Zucker 451; Entbleiungsmittel bei der Zuckerbestimmung 451.

Zuckerbilanz bei Kunsthonig 47.

Zuckerstoffe, photocolorimetrische Bestimmung 278.